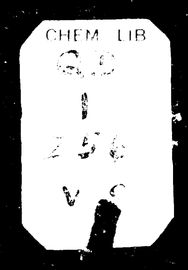
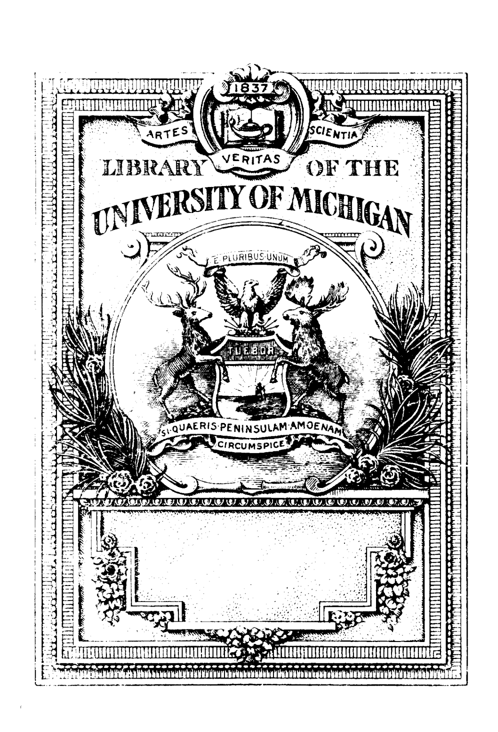




39

1901-2


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

7 H'.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

XXXIX. BAND. 6. HEFT.

MIT 19 FIGUREN IM TEXT,
TITEL UND INHALT ZUM XXXIX., SOWIE REGISTER ZUM XXXVI.—XXXIX. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1902.

Ausgegeben am 18. März 1902.

Inhalt.

Seite

Referate.

Bücherschau.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
C. M. GULDBERG IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND
N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

NEUNUNDDREISSIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON H. LANDOLT IN HELIOGRAVÜRE,
122 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL,
SOWIE DEM REGISTER ZUM XXXVI.—XXXIX. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1902.

Inhalt des neununddreissigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 12. November 1901.

Referate.

Seite

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 5. Dezember 1901.

Referate.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 13. Dezember 1901.

Referate.

Bücherschau.



Seite

Referate.

Bücherschau.

Über die Auflösung von Metallen. I.

Von

T. Ericson-Aurén und **Wilh. Palmaer.**

Von dem einen von uns wurde neuerdings eine Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen publiziert[1]); bei einem näheren Studium der in dieser, sowie in älteren Arbeiten niedergelegten Beobachtungen glauben wir gefunden zu haben, dass die experimentellen Ergebnisse in mehr eingehender Weise, als bisher geschehen, theoretisch behandelt werden können, und wir möchten jetzt einen Teil unserer Rechnungen wiedergeben.

Die bei der Auflösung von Metallen auftretenden Erscheinungen kann man teils versuchen, wie gewöhnliche chemische Reaktionen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zu deuten, teils kann man, wie es de la Rive zuerst gethan hat, die galvanischen Lokalströme in Betracht ziehen. Wir glauben, im folgenden nachweisen zu können, dass mit Hilfe der letzteren Auffassung die ziemlich verwickelten Versuchsergebnisse im wesentlichen gedeutet werden können, während das Massenwirkungsgesetz, in gewöhnlicher Weise angewendet, von keinem Nutzen ist.

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Wir werden zuerst versuchen, das Massenwirkungsgesetz auf die Auflösung von Metallen in Säuren anzuwenden, und nehmen als Beispiel die Auflösung des Zinks, weil die meisten Versuche mit diesem Metall angestellt worden sind. Der Vorgang besteht ja darin, dass Zink die Ladung zweier Wasserstoffionen aufnimmt, während der Wasserstoff als ungeladene Moleküle abgeschieden wird. Wir bekommen somit die Reaktionsformel:

$$Zn + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + H_2 .$$

Wir bezeichnen die Konzentrationen von Wasserstoff- und Zinkionen mit $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$. Wenn wir beachten, dass die aktive Masse, sowie des Zinks (bei konstanter Oberfläche) wie des Wasserstoffs konstant sind, da ja die Lösung mit Wasserstoff gesättigt wird, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Auflösungsgeschwindigkeit ϱ des

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901).



Zinks: $$\varrho = k_1 . C_{H^\cdot}^2 - k_2 . C_{Zn^{\cdot\cdot}},\tag{a}$$
wo k_1 und k_2 Konstanten sind. Die Konstante k_2 ist ein Mass der Geschwindigkeit, womit durch Wasserstoff Zink gefällt wird; da man geneigt sein könnte die Konstante k_2 als gegen k_1 verschwindend klein zu betrachten, so würde die Formel (a) vereinfacht werden zu:

$$\varrho = k_1 . C_{H^\cdot}^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\varrho}{C_{H^\cdot}^2} = k_1 . \tag{a'}$$

Wir werden jetzt diese zwei Formeln (a) und (a′) prüfen und verwenden dazu Versuche von dem einen von uns über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur [1]).

Bei den von dem einen von uns ausgeführten Versuchen wird die Auflösungsgeschwindigkeit angegeben durch die Anzahl ccm Wasserstoff von $+18^0$ und 750 mm Druck, die pro Minute entwickelt worden sind. Im Anfang verläuft die Reaktion langsamer, wie in der betreffenden Abhandlung näher erörtert worden ist; wir vergleichen daher die Auflösungsgeschwindigkeit bei der Zeit, wo 40—50 % des verwendeten Zinkstabes aufgelöst worden sind, welche Grösse a. a. O. tabelliert ist. Die Oberfläche des in Drahtform angewendeten Zinks war bei allen Versuchen annähernd konstant; eine Korrektion für die kleinen Schwankungen ist in der citierten Arbeit schon angebracht. Die Konzentrationen der Säure und der Ionen sind in g-Äquivalenten pro Liter angegeben. Bei der Berechnung der Konzentration der Wasserstoffionen ist folgendes zu beachten. Erstens dass, wenn 45 % des Zinks aufgelöst worden sind, 0·011 g-Äquivalente Säure verbraucht worden sind. Zweitens muss man berücksichtigen, dass die Säure und das gebildete Zinkchlorid ihren Dissociationsgrad gegenseitig beeinflussen. Die Dissociation des Chlorwasserstoffs und des Zinkchlorids in der gemeinsamen Lösung ist nach der Methode von Kay berechnet worden [2]).

Das Resultat der Rechnung ist in Tabelle 1 wiedergegeben, wo α den Dissociationsgrad bezeichnet.

Tabelle 1.

Konzentration der Salzsäure	α_{HCl}	$C_{H^\cdot}$	Erste Approximation		Zweite Approximation			
			α_{ZnCl_2}	$C_{Zn^{\cdot\cdot}}$	α_{HCl}	$C_{H^\cdot}$	α_{ZnCl_2}	$C_{Zn^{\cdot\cdot}}$
0·05	0·9377	0·0366	0·7672	0·00844	0·939	0·0366	0·756	0·00832
0·1	0·9143	0·0814	0·7231	0·00795	0·915	0·0814	0·706	0·00777
0·2	0·8855	0·1674	0·6702	0·00737	0·885	0·1673	0·638	0·00702
0·3	0·8752	0·2529	0·6261	0·00689	0·872	0·2520	0·585	0·00644

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 226 Tabelle 5, (1901).

[2]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 502 (1898—1899).



Eine dritte Approximation ändert die Werte von $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ nicht merklich.

Wir versuchen zuerst die einfachere Formel (a′). Die Ergebnisse der Rechnung giebt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Konzentration der Salzsäure	ϱ	$C^2_{H^{\cdot}}$	$\frac{\varrho}{C^2_{H^{\cdot}}}$
0·05	0·050	0·00134	37·3
0·1	0·130	0·00663	19·6
0·2	0·288	0·0280	10·3
0·3	0·480	0·0635	7·56

Der Ausdruck $\frac{\varrho}{C^2_{H^{\cdot}}}$ sollte nach Formel (a′) konstant sein; das ist offenbar nicht der Fall, indem die Auflösungsgeschwindigkeit viel langsamer wächst als proportional dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration. Die Formel (a′) ist daher zu verwerfen.

Wir gehen jetzt zur Prüfung der Formel (a). Die Konstanten k_1 und k_2 dieser Formel wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; die Rechnung ergab:

$$k_1 = 9{\cdot}955; \qquad k_2 - 4{\cdot}528,$$

und die in der Tabelle 2 verzeichneten Auflösungsgeschwindigkeiten sollten dann durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

$$\varrho = 9{\cdot}955\, C^2_{H^{\cdot}} + 4{\cdot}528\, C_{Zn^{\cdot\cdot}},$$

wobei $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ der Tabelle 1 entnommen werden. Die Rechnung ergab Zahlen, die 2—38 % von den gefundenen Werten abweichen. Viel wichtiger ist jedoch, dass nach der Rechnung die Konstante k_2 negativ ausfällt, was offenbar keinen Sinn hat. Die Wiedergabe der berechneten Zahlen mag daher unterbleiben. Die Formel (a) muss offenbar verworfen werden.

Man könnte noch die Annahme machen, dass die Auflösung in mehreren Stufen sich vollzieht, indem das Zink zuerst nur eine Ladung aufnimmt, etwa nach den Formeln:

$$Zn + H^{\cdot} = Zn^{\cdot} + H,$$
$$Zn^{\cdot} + H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H,$$
$$H + H = H_2.$$

Aber es fehlt jedes Anzeichen für die Existenz einfach geladener Zinkionen, und ausserdem zeigt die Rechnung, dass auch mit Hilfe dieser Annahme keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Versuchen und Rechnung zu erzielen ist.

Es muss weiter bemerkt werden, dass bei der Deutung der Auflösung von Metallen als eine einfache Umsetzung zwischen Metall und

1*

Wasserstoffionen das bekannte Phänomen, dass reines Zink sich in Säuren äusserst langsam auflöst, nicht erklärt werden kann. Ebensowenig kann die langsame Auflösung des amalgamierten Zinks dadurch erklärt werden, überhaupt wird der grosse Einfluss der verunreinigenden Metalle unverständlich.

Das Massenwirkungsgesetz scheint also bei der Auflösung von Metallen keinen Dienst leisten zu können. Das System Metall + Säure ist ein heterogenes. Da indes das Massenwirkungsgesetz zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in anderen heterogenen Systemen, z. B. Calciumkarbonat + Säure, sich bewährt hat[1]), so muss ein Grund für diesen Unterschied gesucht werden. Eine Erklärung wäre die folgende. Man kann annehmen, dass bei der Auflösung von Calciumkarbonat in Säuren die Reaktion thatsächlich nur in der Flüssigkeit stattfindet, also in einem homogenen Systeme, da das Calciumkarbonat löslich ist. Der Unterschied wäre dann ein wesentlicher und darauf hinzuführen, dass Metalle als solche in Wasser völlig unlöslich sind. Auch hat Nernst bekanntlich angenommen, dass Metalle nur als Ionen in Lösung gehen können. Dafür, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reaktionen besteht, spricht auch der Umstand, dass reines Calciumkarbonat sich ebenso schnell wie unreines auflöst, während die Verunreinigungen auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen einen wesentlichen Einfluss ausüben. Wenn diese Erklärung auch wahrscheinlich erscheint, so muss man doch im Auge behalten, dass bei Reaktionen in heterogenen Systemen die Diffusion der gelösten Stoffe nach der Grenzfläche eine bedeutende Rolle spielt, und die Möglichkeit, dass bei Berücksichtigung der Diffusion das Massenwirkungsgesetz auch bei der Auflösung von Metallen in geeigneter Weise anwendbar wäre, darf nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden. Wir werden aber im folgenden nachweisen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle durch die galvanischen Lokalströme leicht erklärt wird.

Anwendung der Theorie der galvanischen Elemente.

Wir werden nunmehr versuchen, die Auflösung der Metalle durch die galvanischen Lokalströme allein zu erklären. Die elektromotorische Kraft des Elements

$$Zn \mid Zn\text{-Lösung} \mid \text{Säure} \mid H_2 + \text{platiniertes } Pt$$

wird bekanntlich nach Nernst ausgedrückt durch die Formel:

---

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 536 ff.



$$e = \frac{0.0576}{2} \log \frac{P_1}{p_1} - 0.0576 \log \frac{P_2}{p_2},$$

$$\text{oder } e = 0.0288 \log \frac{P_1}{p_1} - 0.0288.2 \log \frac{P_2}{p_2},$$

wo P_1 und P_2 die elektrolytischen Lösungstensionen von Zink und Wasserstoff (in Platin okkludiert) bezeichnen und p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der Zink- und Wasserstoffionen. Wenn wir statt Drucke Konzentrationen, in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt, einführen, wobei:

C_1 = Konzentration von $Zn^{\cdot\cdot}$ in einer Lösung, wogegen Zink keine Potentialdifferenz aufweist;

$C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ = Konzentration von $Zn^{\cdot\cdot}$ in der bei der Auflösung verwendeten Lösung;

und C_2, $C_{H^{\cdot}}$ = die entsprechenden Konzentrationen beim Wasserstoff bezeichnen,

so bekommen wir $e = 0.0288 \log \frac{C_1}{C_{Zn^{\cdot\cdot}}} - 0.0288.2 \log \frac{C_2}{C_{H^{\cdot}}} = 0.0288 \log \frac{C_1}{C_2^2} + 0.0288 \log \frac{C_{H^{\cdot}}^2}{C_{Zn^{\cdot\cdot}}}$.

Bei normaler Konzentration der Ionen ist $C_{H^{\cdot}} = C_{Zn^{\cdot\cdot}} = 1$, und $e = 0.77$ Volt[1]); wir bekommen also:

$$0.77 = 0.0288 \log \frac{C_1}{C_2^2}$$

und:

$$e = 0.77 + 0.0288 \log \frac{C_{H^{\cdot}}^2}{C_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Das Zink, das bei den von dem einen von uns ausgeführten, hier als Beispiel gewählten Versuchen verwendet wurde, enthielt 0.6 % *Pb* als Verunreinigung. Das galvanische Element, durch dessen Wirksamkeit das Zink aufgelöst wird, besteht also, nachdem schon etwas *Zn* gelöst worden ist, aus:

Zn | *Zn*-Lösung | Säure | H_2 in *Pb* okkludiert.

Die elektromotorische Kraft dieses Elements wird aber nicht durch die obige Formel gegeben, indem nach Caspari[2]) zur elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff an anderen Metallen als platiniertes Platin eine gewisse Überspannung erforderlich ist. Diese Überspannung hat für einige Metalle, die uns hier interessieren, folgende Werte:

	Pb	*Zn*	*Hg*
Überspannung in Volt	0.64	0.70	0.78

[1]) Vergl. Wilsmore, Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

Die elektromotorische Kraft des galvanischen Lokalelements wird um die Überspannung bei dem als Kathode dienenden verunreinigenden Metall vermindert; wenn dies Metall *Pb* ist, müssen wir also die Überspannung an *Pb* von dem obigen Ausdruck subtrahieren und bekommen für die elektromotorische Kraft des Lokalelements den Ausdruck:

$$e = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}0288 \log \frac{C^2_{H^{\cdot}}}{C_{Zn^{\cdot\cdot}}} - 0{\cdot}64,$$

oder:

$$e = 0{\cdot}13 + 0{\cdot}0288\,(2 \log C_{H^{\cdot}} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}).$$

Die Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. die pro Zeiteinheit gelöste Menge vom Metalle, ist offenbar proportional der gesamten Stromstärke der Lokalelemente. Diese Stromstärke ist wiederum gleich der elektromotorischen Kraft, dividiert durch den Widerstand der Anordnung. Ehe wir näher hierauf eingehen, möchten wir einigen allgemeinen Bemerkungen Platz geben. Infolge der hohen Überspannung beim Blei wird die elektromotorische Kraft des Elements klein. Wenn $C_{H^{\cdot}} = C_{Zn^{\cdot\cdot}} = 1$ (normale Ionenlösungen), bekommen wir $e = 0{\cdot}13$ Volt. Eine Änderung der Ionenkonzentration spielt bei diesen kleinen elektromotorischen Kräften eine grosse Rolle. Wenn wir z. B. $C_{H^{\cdot}} = 0{\cdot}1$ statt $= 1$ machen, so vermindert sich offenbar die elektromotorische Kraft um 0·0576 oder rund 0·06 Volt, d. h. sie sinkt auf 0·07 Volt oder beinahe auf die Hälfte des Wertes bei $C_{H^{\cdot}} = 1$ herab.

Ferner ist zu bemerken, dass die langsame Auflösung von reinen Metallen eine notwendige Konsequenz der Theorie der Lokalströme ist. Wenn wir ein Stück chemisch reinen Metalls mit völlig gleichmässiger Oberfläche in eine Säure tauchen, wird ja kein Strom zustandekommen können, weil die elektromotorischen Kräfte an allen Punkten der Oberfläche gleich sind. Dass auch die reinsten Metalle langsam angegriffen werden, steht hiermit nicht in Widerspruch, denn es wird selbstverständlich nicht gelingen, ein absolut chemisch reines Metall mit völlig gleichmässiger Oberfläche darzustellen.

Das Metall wird auch nicht aufgelöst werden, wenn die Überspannung an dem verunreinigenden Metall höher ist als die elektromotorische Kraft des Elements:

Metall | Metalllösung | Säure | H_2 + platiniertes Platin.

So wird es in schöner Weise erklärt, dass amalgamiertes Zink in Säuren sich sehr langsam auflöst, wie Caspari hervorgehoben hat.

Zur Erklärung der langsamen Auflösung bei reinen Metallen reicht aber die Überspannung allein nicht aus; beim reinen Zink und in normalen Ionenlösungen würden wir noch die elektromotorische Kraft

$$0{\cdot}77 - 0{\cdot}70 = 0{\cdot}07 \text{ Volt}$$

bekommen, d. h. das reine Metall würde sich etwa halb so schnell auflösen, wie das unreine. In der That geht es doch sehr viel langsamer. Die obige Erklärung der langsamen Auflösung reiner Metalle bleibt daher bestehen.

Die Überspannung erklärt auch den Einfluss verschiedener anwesender Metalle auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks. So wird bekanntlich reines Zink, das durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung mit Platin überzogen worden ist, stürmisch aufgelöst, was offenbar darauf beruht, dass die Überspannung beim Platin $= 0$ ist, und daher die elektromotorische Kraft der Lokalelemente gross wird. Bei vergleichender Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Metallen muss man doch offenbar genau darauf achten, dass sie in genau derselben Weise auf das Zink niedergeschlagen oder in dem Zink eingemischt sind.

Wir kehren jetzt zur Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit zurück. Wir bekamen für die elektromotorische Kraft der Lokalelemente den Ausdruck:

$$e = 0{\cdot}13 + 0{\cdot}0288\,(2 \log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}})\ \text{Volt}.$$

Die Stromstärke i wird dann:

$$i = \frac{e}{w}\ \text{Ampère},$$

wo w den Widerstand der Anordnung in Ohm bedeutet. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist der Stromstärke proportional; also:

$$\varrho = f.i = f \cdot \frac{e}{w},$$

wo f ein konstanter Faktor ist. Derselbe kann leicht berechnet werden. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist bei den in Betracht gezogenen Versuchen gemessen durch die Anzahl der ccm Wasserstoff von $+18^0$ und 750 mm Druck, die pro Minute entwickelt werden. Ein Ampère giebt in einer Minute 7·52 ccm H_2 von $+18^0$ und 750 mm Druck. Also ist $f = 7{\cdot}52$, und wir haben:

$$\varrho = 7{\cdot}52 \cdot \frac{e}{w}.$$

Wenn C die Widerstandskapazität der Anordnung bedeutet, so haben wir bekanntlich $C = w.\varkappa$, wo $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Lösung (im neuen Masse) bedeutet. Wir bekommen also:

$$\varrho = 7{\cdot}52 \cdot \frac{\varkappa . e}{C},$$

oder durch Einsetzung des Wertes von e:

$$\varrho = 7{\cdot}52 \cdot \frac{\varkappa}{C}\{0{\cdot}13 + 0{\cdot}0288\,(2\log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}})\},$$

oder: $$\varrho = 7{\cdot}52 \,.\, 0{\cdot}0288 \,.\, \frac{\varkappa}{C}\left(\frac{0{\cdot}13}{0{\cdot}0288} + 2\log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}\right)$$

oder endlich:

$$\varrho = 0{\cdot}217 \cdot \frac{\varkappa}{C}(4{\cdot}51 + 2\log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}). \tag{b}$$

Diese Formel (b) lässt sich offenbar leicht verallgemeinern. Wenn wir ein beliebiges Metall auflösen, so ist die elektromotorische Kraft e des Lokalelements:

Metall | Metalllösung | Säure | H_2 + verunreinigendes Metall

durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$e = \frac{0{\cdot}0576}{n}\log\frac{P_1}{p_1} - 0{\cdot}0576\log\frac{P_2}{p_2} - \pi,$$

wo n = Wertigkeit des aufzulösenden Metalls,
P_1 = Lösungsdruck des in Lösung gehenden Metalls,
p_1 = osmotischer Druck der Ionen dieses Metalls,
P_2, p_2 = dieselben Grössen für den Wasserstoff,
π = Überspannung an dem verunreinigenden Metall.

Für die Auflösungsgeschwindigkeit bekommen wir dann:

$$\varrho = f\frac{\varkappa}{C}\cdot e, \tag{b'}$$

wo f = ein Proportionalitätsfaktor,
$\varkappa$ = Leitfähigkeit der Lösung (im neuen Masse),
C = Widerstandskapazität der Anordnung.

Daraus folgt die allgemeine Formel:

$$\varrho = f\cdot\frac{\varkappa}{C}\left(\frac{0{\cdot}0576}{n}\log\frac{P_1}{p_1} - 0{\cdot}0576\log\frac{P_2}{p_2} - \pi\right). \tag{b''}$$

Die Gleichung (b) giebt an, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks berechnet werden kann, wenn die Leitfähigkeit der Lösung, die Ionenkonzentrationen und die Widerstandskapazität der Anordnung bekannt sind. Von diesen Grössen können die Leitfähigkeit der Lösung und die Ionenkonzentrationen berechnet werden, und nur die Widerstandskapazität ist unbekannt. Da indes der Wert der Überspannung nach Caspari ziemlich unsicher ist, besonders weil es sich hier um im Zink eingemischtes Blei handelt, so haben wir es vorgezogen, die Konstante 4·51 als unbekannt zu betrachten, und in dem Ausdruck:

$$\varrho = 0{\cdot}217 \cdot \frac{\varkappa}{C}(A + 2\log C_{H^\cdot} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}})$$

die Konstanten C und A nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Die Werte von $C_{H^\cdot}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ finden sich in Tabelle 1. Die Werte von $\varkappa$ sind mit Hilfe der in Tabelle 1 S. 2 aufgenommenen Werte von $C_{H^\cdot}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ berechnet worden. Die Rechnung ergab:

Tabelle 3.

Konzentration der Säure	$\varkappa$
0·05	0·0150
0·1	0·0322
0·2	0·0650
0·3	0·0974

Die Rechnung ergab folgende Werte der Konstanten:

$$A = 4{\cdot}73; \qquad C = 0{\cdot}255.$$

Wenn mit Hilfe dieser Werte die Auflösungsgeschwindigkeit berechnet wird, so ergiebt sich folgendes.

Tabelle 4.

Konzentration der Salzsäure	ϱ gef.	ϱ ber.	Diff.
0·05	0·050	0·050	0·000
0·1	0·130	0·128	+ 0·002
0·2	0·288	0·295	— 0·007
0·3	0·480	0·475	+ 0·005

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist also eine ausgezeichnete, und die Differenzen (0—2·3 °/₀ der gefundenen Werte) sind kleiner als die Versuchsfehler.

Der berechnete Wert der Konstante A war 4·51 und der gefundene 4·73. Dies muss in der That als eine überraschend gute Übereinstimmung betrachtet werden, da man sich erinnert, dass:

$$A = \frac{0{\cdot}13}{0{\cdot}0288},$$

und 0·13 wiederum die Differenz darstellt zwischen der elektromotorischen Kraft des Elements:

Zn | normale $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung ¦ normale $H^\cdot$-Lösung | H_2 + platiniertes Pt

und die Überspannung des Bleies. Die letztere ist ja nicht sehr sicher bestimmt worden.

Der Wert der Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}255$ bedeutet, dass der Widerstand der Flüssigkeit, die den Zinkdraht umspült, 0·255 Ω betragen würde, wenn das Leitvermögen der Flüssigkeit = 1 wäre. Wenn man bedenkt, dass der Widerstand durch die Wasserstoffbläschen bedeutend erhöht wird, so dürfte dieser Wert der Widerstandskapazität nichts Unwahrscheinliches darbieten.

Einem Einwand muss noch begegnet werden. Bei der Rechnung

sind die mittleren Konzentrationen der Zink- und Wasserstoffionen in der Flüssigkeit benutzt worden. Dies erscheint insofern bedenklich, als, offenbar infolge der Wirkungen des Stromes, die Konzentrationen der Zinkionen in der Nähe des Zinks höher, die Konzentration der Wasserstoffionen in der Nähe des Bleies dagegen niedriger als in der übrigen Flüssigkeit sein muss, oder mit anderen Worten, es wird immer eine Polarisation auftreten. Macht man aber die Annahme, dass die Konzentration in der Nähe der Elektroden proportional der mittleren Konzentration sei, was in diesem Falle, wo die Flüssigkeit durch den Wasserstoff kräftig gerührt wird, als eine gute Annäherung betrachtet werden kann, so wird dieser Einwand hinfällig, wie wir leicht nachweisen können. Es sei:

$a . C_{H^{\cdot}}$ = Konzentration der Wasserstoffionen an der Kathode;
$b . C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ = Konzentration der Zinkionen beim Zink, wobei $C_{H^{\cdot}}$ und $C_{Zn^{\cdot\cdot}}$ dieselbe Bedeutung wie oben haben, und a und b Konstanten sind. Offenbar ist $a < 1$; $b > 1$.

Die elektromotorische Kraft ϱ_1 wird in diesem Fall:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}217 \frac{\varkappa}{C} \{4{\cdot}51 + 2 \log a . C_{H^{\cdot}} - \log b . C_{Zn^{\cdot\cdot}}\},$$

oder: $$\varrho_1 = 0{\cdot}217 \frac{\varkappa}{C} \{4{\cdot}51 + 2 \log a - \log b + 2 \log C_{H^{\cdot}} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}\},$$

oder: $$\varrho_1 = 0.217 \frac{\varkappa}{C} (A' + 2 \log C_{H^{\cdot}} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}).$$

Die ganze Änderung wird also darin bestehen, dass die Konstante A geändert wird. Allerdings ist $A' < A$, da $\log a < 0$ und $\log b > 0$, aber es ist ja sehr möglich, dass die Änderung nur klein ist.

Es kann öfters vorkommen, dass die Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit nach der Formel (b) unsicher wird. Die Berechnung der Ionenkonzentrationen und der Leitfähigkeit wird in konzentrierten Lösungen ziemlich unsicher. Des weiteren kann durch Bildung von Doppelsalzen in der Lösung die Konzentration der Zinkionen geändert werden. Es mag deshalb darauf hingewiesen werden, dass man es immer in der Hand hat, durch Messung der Leitfähigkeit der Lösung ebenso wie der elektromotorischen Kraft des in Betracht kommenden Elements bis auf die unbekannte Widerstandskapazität die nötigen Daten zur Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit experimentell zu bestimmen. Die Widerstandskapazität kann wiederum nach Beobachtung der Auflösungsgeschwindigkeit in einem Falle, wo Leitvermögen und elektromotorische Kraft bekannt sind, berechnet werden. Wir sind mit solchen Messungen in einigen komplizierten Fällen beschäftigt.

Der Temperatureinfluss.

Bekanntlich wächst bei den meisten bisher untersuchten Reaktionen — wo im allgemeinen Nichtelektrolyte beteiligt waren — die Reaktionsgeschwindigkeit ganz ungeheuer mit der Temperatur. Arrhenius[1]) hat betont, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks von dieser Regel eine Ausnahme bildet, indem sie von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird. Wenn man aber die Auflösungsgeschwindigkeit als nur von den Lokalströmen abhängig betrachtet, so bietet dies Verhalten nichts Auffälliges, da sowohl die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente wie die Leitfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur bei weitem nicht so stark geändert wird, wie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zuckerinversion und anderen früher untersuchten Reaktionen, wo sich Nichtelektrolyte beteiligen. Die folgende Tabelle 5 enthält die Temperaturkoëffizienten der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks nach der von dem einen von uns ausgeführten, schon mehrfach citierten Arbeit. Die Zahlen geben an, um wie viele Prozente die Auflösungsgeschwindigkeit pro 1° in verschiedenen Temperaturintervallen geändert wird, wobei die Auflösungsgeschwindigkeit bei der tiefsten Temperatur des betreffenden Intervalls = 100 gesetzt worden ist. Die Zahlen sind nur Annäherungen, da die Temperaturkurven im allgemeinen nicht geradlinig verlaufen.

Tabelle 5.

Lösung	Temperaturintervall	Prozentische Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit pro 1°
0·1 -norm. HCl	10—50°	0
0·5 - „ H_2SO_4	10—55°	3
0·4 - „ „	10—55°	2·8
0·3 - „ „	10—45°	2·5
„ „ „	45—65°	0·2
0·25- „ „	10—50°	2·1
„ „ „	50—65°	— 0·2
0·2 - „ „	10—45°	2·0
„ „ „	45—65°	— 0·4
0·15- „ „	10—45°	1·6
„ „ „	45—65°	— 0·7
0·1 - „ „	10—45°	1·3

Wenn man bedenkt, dass die Leitfähigkeit der betreffenden Elektrolyten sich mit 1·5—2 % pro Grad ändern, und dass die elektromotorischen Kräfte der galvanischen Elemente Änderungen von derselben Grössenordnung aufweisen, so erscheinen die Zahlen der Tabelle 5 sehr gut begreiflich. Da die Temperaturkoëffizienten sowohl der Leit-

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 317 (1899).

fähigkeit wie der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente positiv oder negativ sein können, so lässt sich im allgemeinen über das Zeichen des Temperaturkoëffizienten bei der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen nichts aussagen. Dementsprechend kommen in der Tabelle 5 sowie positive wie negative Temperaturkoëffizienten vor, ebenso der Fall, dass der Temperaturkoëffizient $= 0$ ist.

Die Auflösung der Metalle als katalytisches Phänomen.

Die Beeinflussung der Auflösung der Metalle durch Verunreinigungen ist seit Alters her zu den katalytischen Phänomenen gerechnet worden. Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass durch obige Auseinandersetzungen ein katalytisches Phänomen quantitativ berechenbar ist.

Zusammenfassung.

1. An einem als Beispiel gewählten, besonders einfachen Fall, nämlich die von dem einen von uns untersuchte Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnten Säuren, haben wir versucht, den Verlauf bei der Auflösung der Metalle aufzuklären.

2. Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe des Gesetzes der Massenwirkung, in gewöhnlicher Weise angewendet, die Ergebnisse der Versuche nicht zu erklären sind.

3. Es wurde gezeigt, dass die Ergebnisse der Versuche sich gut deuten lassen, wenn man annimmt, dass die Auflösung der Metalle nur durch die galvanischen Lokalströme bewirkt wird.

4. Die langsame Auflösung der reinen Metalle ist eine Folgerung der Theorie der galvanischen Lokalströme.

5. Für die Auflösungsgeschwindigkeit vom bleihaltigen Zink wurde folgende spezielle Formel abgeleitet:

$$\varrho = 0{\cdot}217 \frac{\varkappa}{C} (4{\cdot}51 + 2 \log C_{H^{\cdot}} - \log C_{Zn^{\cdot\cdot}}), \tag{b}$$

wo den Buchstaben die oben (S. 8) angegebene Bedeutung zukommt.

6. Diese Formel enthält als einzige Unbekannte die Widerstandskapazität C. In Betracht der Unsicherheit, die den Werten der Überspannung anhaftet, wurde doch die in der Parenthese stehende Konstante 4·51 nicht als bekannt betrachtet, sondern nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen berechnet; es ergab sich der Wert 4·73, was sehr befriedigend ist. Die mit Hilfe der Werte 4·73 und $C = 0{\cdot}255$ berechneten Geschwindigkeiten bei der Auflösung von Zink in Salzsäure verschiedener Konzentration stimmen ausgezeichnet mit den gefundenen.



7. Die allgemeine Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit ϱ eines Metalles ist:

$$\varrho = f \frac{\varkappa}{C} \cdot e, \tag{b'}$$

oder:

$$\varrho = f \cdot \frac{\varkappa}{C} \left(\frac{0{\cdot}0576}{n} \log \frac{P_1}{p_1} - 0{\cdot}0576 \log \frac{P_2}{p_2} - \pi \right), \tag{b''}$$

wo den Buchstaben die oben (S. 8) angegebene Bedeutung zukommt.

8. Diese Formel sagt aus, dass die Auflösungsgeschwindigkeit durch die elektromotorische Kraft des Lokalelements, die Leitfähigkeit der Lösung und die Widerstandskapazität der Anordnung bestimmt wird; der Proportionalitätsfaktor f ist durch das gewählte Mass der Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt. Die elektromotorische Kraft des Lokalelements und die Leitfähigkeit der Lösung können in vielen Fällen berechnet werden; als einzige Unbekannte bleibt dann die Widerstandskapazität. Immer können aber die elektromotorische Kraft und die Leitfähigkeit experimentell bestimmt werden. Die Widerstandskapazität lässt sich durch einen Versuch, wo ϱ, $\varkappa$ und e bekannt sind, berechnen, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit in anderen Fällen berechnet werden kann.

9. Der geringe Einfluss der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen wird nach der Theorie der Lokalströme leicht verständlich.

10. Das katalytische Phänomen, das in der Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle durch Verunreinigungen besteht, wird quantitativ berechenbar.

Wir werden in der nächsten Zeit Rechnungen über einige andere Versuche publizieren, besonders über den grossen Einfluss eines Zusatzes von Zinksalz zur Lösung, welche nach der Theorie der Lokalströme leicht gedeutet wird. Auch sind wir mit Messungen der elektromotorischen Kräfte in solchen Fällen, wo sich dieselben nicht leicht vorausberechnen lassen, beschäftigt.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.



Isothermen für Mischungen von Chlorwasserstoff und Äthan.

Von

N. Quint Gzn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Indem Kuenen nachgewiesen hatte, dass man bei den Versuchen über Gasmischungen nur dann zuverlässige Resultate erhält, wenn man durch Rühren Verzögerungserscheinungen vermeidet, so gab es hingegen nur wenige Beobachtungen, geeignet zu einer Prüfung der van der Waalsschen Theorie über Gemische zweier Stoffe. Um daher das Material auf diesem Gebiete[1]) zu vermehren, wurden von mir die hier mitzuteilenden Versuche ausgeführt. Aus der Theorie geht hervor, dass einige Mischungen bei Kondensation bei einer bestimmten Temperatur die Erscheinung der retrograden Kondensation zweiter Art aufweisen müssen. Diese Erscheinung nun hatte Kuenen nicht beobachten können, und deshalb war es wünschenswert, solche Mischungen zu untersuchen, bei denen theoretisch wenigstens die retrograde Kondensation zweiter Art stattfinden musste. Wie Kuenen[2]) gezeigt hat, ist dies der Fall bei einem Teil der Gemische, wenn von den Stoffen, die gemischt werden, derjenige, welcher die höheren Dampfdrucke hat, auch zugleich die höhere kritische Temperatur besitzt.

Da nun Chlorwasserstoff und Äthan Stoffe sind, die dieser Kondition genügen, und sie zu gleicher Zeit leicht erreichbare kritische Daten besitzen, so wählte ich diese beiden Stoffe für meine Messungen. Von den einzelnen Substanzen und von vier Mischungen wurden Isothermen bestimmt; die dabei erhaltenen Resultate nebst einer Vergleichung derselben mit der Theorie mögen hierunter mitgeteilt werden.

2. Experimentelles.

Der Chlorwasserstoff wurde dadurch gewonnen, dass man konzentrierte Schwefelsäure in reine Salzsäure tropfen liess, der einiges Ferro-

[1]) Siehe für die litterar. Übersicht: Hartmann, Inaug.-Dissert. Leiden 1899.

[2]) Diese Zeitschr. **24**, 675 (1897).

sulfat beigefügt war. Das hierbei erhaltene und später getrocknete Gas war sehr rein, wie aus der geringen Druckvermehrung (bei 21° ungefähr 0·2 Atm.) bei der Kondensation und der Übereinstimmung mit den kritischen Daten Ansdells hervorgeht. Das Äthan wurde bereitet, indem Natriumacetat der Elektrolyse unterworfen, das dabei entwickelte Gas bei niedriger Temperatur (ca. —50°) kondensiert, die Dampfphase entfernt und aus der flüssigen Phase ein Vorrat Gas gesammelt wurde. Wiewohl Kuenen auf diese Weise gute Resultate erreicht hatte, so gelang es mir nicht, das Gas gleich rein zu erhalten; dieses, C_2H_6, zeigte bei der Kondensation bei 21° eine Druckvermehrung von 1·4 Atm. Da jedoch die von mir beobachteten Zahlen (krit. Temp. 31·88°; krit. Druck 48·94 Atm.) den von Kuenen beobachteten Werten (krit. Temp. 31·95 bis 32·2°; krit. Druck 48·64 bis 48·94 Atm.) nahe lagen, und überdies Äthan schwer vollkommen rein zu erhalten ist, wie aus den Beobachtungen anderer hervorgeht (Dewar, Olszewsky und Haenlen fanden resp. für die krit. Temp. 35, 34, 34·5° und für den krit. Druck 45·2, 50·2 und 50 Atm.), so fasste ich den Entschluss, mit dem gewonnenen Äthan die Experimente fortzusetzen.

Die Zusammendrückbarkeit der beiden genannten Stoffe, sowie die von vier Gemischen (bereitet in einem ganz aus Glas verfertigten Mischungsapparate) wurde verglichen mit der Zusammendrückbarkeit von trockener Luft bei Temperaturen, welche für die beiden Stoffe und die Mischungen jedesmal dieselben waren. Das Gas wurde zusammengedrückt in einem kalibrierten Cailletet-Rohre, dessen dickwandiger Teil sich in einem Wasserbade von ungefähr 35 Litern befand. Nachdem dieses Wasser auf die erwünschte Temperatur gebracht worden war, wurde diese konstant erhalten mittels eines Wechselstromes, der durch zwei ins Bad gestellte Röhren mit Salmiaklösung ging. Ausserdem gab es noch in diesem Bade einen von der Wasserleitung getriebenen Rührer und die Drahtrolle, welche den elektromagnetischen Rührer im Cailletet-Rohre in Bewegung setzte. Die Temperaturen zwischen 15 und 35° wurden abgelesen an einem Thermometer, das in $^1/_{20}$° eingeteilt war, die übrigen an Thermometern, die eine Teilung in $^1/_{10}$° hatten; sie wurden jedesmal verglichen mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrollierten Thermometer.

Die nun auf diese Weise bestimmten Isothermen findet man in den nachfolgenden Tabellen 1—6 mitgeteilt. Dabei ist noch zu bemerken, dass zur Berechnung der Drucke (gemessen in Atm.) die Tabelle Amagats für die Zusammendrückbarkeit der Luft[1]) benutzt wurde,

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 1893.

und dass als Einheit des Volums (in den Tabellen jedesmal als V_0 angedeutet) das Volum bei 0° und 1 Atm. multipliziert mit dem Faktor $(1 + a)\ (1 - b)$ gewählt wurde. Überdies sind noch die Volume, bei denen am ersten die Flüssigkeit erscheint, durch einen Unterstrich hervorgehoben, und die, wobei gerade die gasförmige Phase verschwindet, doppelt unterstrichen.

Tabelle 1—6.

1. Chlorwasserstoff. $V_0 = 54{\cdot}348$ ccm.

Temp.	Vol.	Druck
14·55°	0·01890	38·03
	1738	38·09
	1615	38·09
	902	38·09
	420	38·14
	190	38·21
	189	38·25
21·30°	0·02157	37·18
	2149	37·25
	2122	37·58
	2105	37·81
	2086	38·01
	2065	38·23
	2043	38·46
	2023	38·69
	1897	40·24
	1885	40·38
	1804	41·45
	1792	41·64
	1780	41·81
	1710	42·74
	1686	43·07
	1615	44
	1603	44·16
	1566	44·25
	194	44·47
30·23°	0·02318	37·44
	2269	37·96
	2220	38·50
	2170	39·08
	2112	39·81
	2077	40·29
	2041	40·74
	1990	41·36
	1930	42·16

Temp.	Vol.	Druck
30·23°	0·01820	43·84
	1733	45·20
	1628	46·85
	1505	48·94
	1402	50·75
	1230 ?	53·82
	219	53·95
	207	54·10
41·45°	0·02347	39·32
	2200	41·14
	2069	43·05
	1951	44·78
	1840	46·64
	1712	48·88
	1591	51·17
	1431	54·64
	1261	58·47
	1148	61·20
	1027	64·18
	913	66·96
	830	68·47
	239	68·63
51·3° krit. Punkt	0·00380	84·13
52·5°	0·02706	37·22
	2546	39·08
	2358	41·45
	2168	44·14
	1986	47·05
	1807	50·34
	1638	53·72
	1450	58·28
	1260	63·42
	1075	68·88

2. Äthan. $V = 54{\cdot}491$ ccm.

Temp.	Vol.	Druck
13·2°	0·01968	32·21
	1818	32·29
	1599	32·36
	1321	32·48
	1032	32·72

Temp.	Vol.	Druck
13·2°	0·00725	33·05
	434	33·53
	387	33·71
	368	33·89

Temp.	Vol.	Druck
21·3°	0·01876	35·26
	1785	36·05
	1692	36·91
	1599	37·70
	1506	38·38
	1488	38·59
	1479	38·66
	1469	38·72
	1464	38·75
	526	39·76
	404	40·13
25·4°	0·01822	37·02
	1599	39·19
	1414	40·88
	1265	42·10
	1255	42·19
	880	42·56
	665	42·89
	477	43·29
	430	43·54
30·23°	0·01785	38·86
	1599	40·86
	1414	42·88
	1228	44·88
	1042	46·39
	949	46·90
	940	46·92
	930	46·94
	498	47·76
31·38°	0·00759	48·26
31·63°	0·00759	48·79
31·63°	0·00563	49·06
31·83°	0·00669	48·95
31·86°	0·00697	48·93
31·88° krit. Punkt	0·00652	48·94
33·73°	0·00473	54·41
41·45°	0·01785	42·13
	1767	42·34
	1748	42·63
	1730	42·83
	1711	43·10
	1526	45·74
	1507	45·99
	1489	46·23
	1470	46·52
	1228	50·12
	1210	50·48
	1191	50·73
	1172	51·05
52·5°	0·01786	45·45
	1767	45·64
	1749	45·87
	1730	46·14
	1711	46·50
	1526	49·73
	1507	50·02
	1489	50·26
	1470	50·68
	1228	55·47
	1210	55·81
	1191	56·11
	1173	56·65

3. Gemisch 0·8682 HCl — 0·1318 C_2H_6. $V_0 = 54{\cdot}989$ ccm.

Temp.	Vol.	Druck
13·7°	0·02019	37·20
	1957	37·86
	1897	38·54
	1840	39·22
	1783	39·91
	1725	40·41
	1704	40·42
	1548	40·60
	1367	40·72
	1110	40·96
	868	41·21
	617	41·51
	348	41·90
	217	42·13
	213	42·33
21·3°	0·02132	37·84
	2020	39·20
	1897	40·74
21·3°	0·01783	42·27
	1655	44·11
	1548	45·66
	1428	47·48
	1382	48·11
	1061	48·48
	760	48·86
	450	49·52
	227	49·97
25·4°	0·02270	37·19
	2145	38·63
	2020	40·27
	1893	41·94
	1773	43·65
	1655	45·43
	1540	47·29
	1419	49·34
	1300	51·41

Temp.	Vol.	Druck
25·4°	0·01212	52·74
	961	53·10
	643	53·57
	408	53·96
	236	54·48
30·23°	0·02369	37·10
	2232	38·71
	2045	40·98
	1863	43·54
	1707	45·99
	1569	48·34
	1404	51·35
	1257	54·25
	1255	54·28
	1032	58·36
	808	58·78
	479	59·38
	250	59·93
41·45°	0·02559	37·10
	2406	38·79
	2221	41·20
	2031	43·88
	1854	46·71
	1675	50·07
	1511	53·36
	1316	57·81
	1136	62·25
	953	67·09
	853	69·93
	613	74·37
	515	74·72
	425	74·95
	313	75·26
43·1° (Faltenpunkt Temp.)	0·00420	77·51
52·5°	0·02735	37·15
	2690	37·62
	2531	39·48
	2342	41·96
	2146	44·78
	1959	47·92
	1769	51·63
	1585	55·55
	1406	60·11
	1234	65·06
	1049	71·03
	878	77·04

4. Gemisch 0·5965 HCl — 0·4035 C_2H_6. V_0 = 55·887 ccm.

Temp.	Vol.	Druck
14·1°	0·02116	36·29
	1918	38·51
	1745	40·63
	1573	42·84
	1398	45·11
	1345	45·72
	949	45·86
	609	46·10
	282	46·94
21·2°	0·02241	36·55
	2056	38·67
	1867	41·03
	1697	43·41
	1523	45·98
	1340	48·95
	1161	51·79
	1045	53·36
	839	53·57
	489	53·76
	306	54·25
25·4°	0·02294	36·83
	2098	39·16
	1914	41·60
	1754	43·87
	1583	46·59
	1401	49·73
	1208	53·18
25·4°	0·01039	56·18
	877	58·42
	732	58·48
	511	58·72
	332	59·19
30·23°	0·02414	36·52
	2235	38·56
	2059	40·83
	1867	43·50
	1698	46·21
	1528	49·20
	1341	52·80
	1162	56·46
	865	62·20
	610	64·80
	528	64·99
	465	65·10
	417	65·11
30·43°	0·00439	65·30
30·53° (Faltenpunkt)	0·00471	65·42
30·58°	0·00488	65·45
41·45°	0·02537	37·29
	2355	39·46
	2173	41·83

Temp.	Vol.	Druck
41·45°	0·01976	44·75
	1799	47·70
	1641	50·80
	1461	54·60
41·45°	0·01292	58·58
	1105	63·49
	872	70·24
	584	78·02

5. Gemisch 0·3833 HCl — 0·6167 C_2H_6. $V_0 = 54{\cdot}207$ ccm.

Temp.	Vol.	Druck
14°	0·02015	36·53
	1854	38·28
	1651	40·61
	1490	42·55
	1355	43·96
	1177	44·17
	969	44·43
	775	40·70
	531	45·13
	327	45·83
	317	54·33
	305	66·94
21·3°	0·02160	36·69
	1974	38·81
	1786	41·18
	1612	43·53
	1422	46·18
	1243	48·73
	1015	51·64
	857	51·92
	662	52·27
	484	52·75
	365	53·18
	337	63·01
	326	69·15
25·4°	0·02245	36·72
	2034	39·14
	1778	42·50
	1550	45·83
	1306	49·65
	1122	52·66
	926	55·39
	799	56·55
	662	56·87
	520	57·17
	416	57·57
	361	63·38
27·25°	0·02271	36·79
	2152	38·16
	1928	40·96
	1734	43·61
	1554	46·40
	1336	49·97
	1119	53·65
	893	57·14
	772	58·35
	714	58·68
	684	58·88
	666	58·91
27·25°	0·00629	59·10
	612	59·15
	583	59·19
	562	59·23
27·25°	0·00546	59·28
Faltenpunkt	0·00540	59·30
	498	59·34
	469	59·54
	439	60·06
	406	61·56
	384	63·98
	366	67·80
27·30°	0·00587	59·21
	564	59·25
30·23°	0·02337	36·73
	2188	38·42
	2174	38·60
	1984	40·96
	1795	43·63
	1618	46·35
	1432	49·60
	1256	52·70
	1057	56·41
	796	60·57
	493	63·64
	365	74·91
41·45°	0·02518	36·89
	2285	39·63
	2113	41·85
	1920	44·70
	1740	47·67
	1553	51·26
	1372	54·99
	1192	59·26
	1185	59·40
	1045	62·97
	814	69·11
	579	76·07
	469	81·32
52·5°	0·02665	37·20
	2445	39·80
	2195	43·18
	2006	46·07
	1830	49·13
	1817	49·42
	1624	53·38
	1391	58·90
	1192	64·42
	1017	70·19
	854	76·19

6. Gemisch $0{\cdot}2859\ HCl - 0{\cdot}7141\ C_2H_6$. $V_0 = 54{\cdot}305$ ccm.

Temp.	Vol.	Druck
14·5°	0·01895	37·13
	1735	38·81
	1598	40·31
	1451	41·92
	1448	41·96
	1422	42·18
	1153	42·64
	882	43·15
	611	43·77
	606	43·78
	347	44·60
21·3°	0·02066	37·15
	1905	38·85
	1709	41·26
	1539	43·43
	1357	45·81
	1079	49·08
	838	49·62
	582	50·44
	385	51·10
25·4°	0·02142	37·24
	1974	39·17
	1774	41·69
	1589	44·20
	1426	46·54
	1237	49·35
	1052	51·84
	853	53·87
	709	54·26
	586	54·72
	434	55·25
27·33°	0·00530	56·92
27·34°	0·00677	56·49
27·35°	0·00811	55·69

Temp.	Vol.	Druck
27·37° (Faltenpunkt)	0·00576	56·84
27·39°	0·00664	56·62
	645	56·68
	621	56·75
	590	56·87
27·40°	0·00617	56·83
30·23°	0·02266	37·03
	2095	38·90
	1913	41·20
	1714	43·96
	1542	46·56
	1361	49·51
	1182	52·51
	993	55·61
	797	58·24
	560	60·48
	399	68·04
41·45°	0·02445	37·29
	2285	39·12
	2100	41·48
	1910	44·18
	1727	47·04
	1545	50·42
	1362	54·08
	1179	58·10
	993	62·47
	800	67·27
	571	73·93
52·5°	0·02613	37·40
	2428	39·59
	2168	43·03
	1921	46·90
	1662	51·70
	1187	63·13
	936	71·12
	758	77·77

3. Vergleichung mit der Theorie.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Gemische von HCl und C_2H_6 zu jener Art von Gemengen gehören, wobei ein Maximaldruck und eine minimumkritische Temperatur auftritt (siehe $N_2O - C_2H_6$ u. s. w. von Kuenen, diese Zeitschr. **24**, 676). Es war also auch hier nicht möglich, die retrograde Kondensation der zweiten Art zu beobachten; nur minimale Quantitäten von Flüssigkeiten zeigten sich bei höherer Temperatur als der kritischen Faltenpunktstemperatur, und so konnte kaum ein Unterschied zwischen den beiden kritischen Temperaturen konstatiert werden. Gab es also bei diesen Versuchen keine neuen Erscheinungen,

so war doch das Material geeignet zu einer Prüfung der Theorie, welche auf folgende Weise ausgeführt wurde.

In der van der Waalsschen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = MRT$$

wurde a als mit der Temperatur und b als mit dem Volum veränderlich betrachtet.

Die Werte für a_1, b_1, a_2, b_2, a_{12} und b_{12} wurden berechnet aus den Beobachtungen, resp. über das HCl, das C_2H_6 und das Gemisch $x = 0{\cdot}4035$[1]). Diese Mischung verhält sich nämlich ungefähr wie ein einfacher Stoff, und a_{12} und b_{12} konnten daher mittels der Relationen:

$$a_{x^2} = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$$

und:

$$b_{x^2} = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2$$

gefunden werden. Alsdann wurden für die drei anderen Mischungen mittels dieser Relationen jedesmal das a und b berechnet, ohne dabei die Beobachtungen über jene drei Mischungen zu benutzen. Es konnte deshalb bei bestimmter Temperatur der zu irgend einem Volum gehörige Druck zuvor berechnet und nachher mit der Beobachtung verglichen werden. Das Resultat findet man in folgenden Tabellen:

Mischung $x = 0{\cdot}1388$.

Temperatur	Volum	Druck berechnet	Druck beobachtet
52·5°	0·025	39·81	39·93
	0·012	66·84	66·17
41·45°	0·025	37·69	37·74
	0·012	61·26	60·62
	0·00085	69·21	69·93
30·23°	0·020	41·85	41·62
	0·012	55·77	55·39
21·3°	0·020	39·59	39·48

Mischung $x = 0{\cdot}6167$.

Temperatur	Volum	Druck berechnet	Druck beobachtet
52·5°	0·02665	37·07	37·20
	0·012	64·54	64·18
41·45°	0·02518	36·80	36·89
	0·012	59·42	59·02
30·23°	0·020	40·87	40·77
	0·012	53·87	53·71
21·3°	0·020	38·62	38·50
	0·012	49·43	49·28

[1]) HCl ist mit dem Index 1, C_2H_6 mit 2 angedeutet; 1 Molekül der Mischung enthält $1-x$ Moleküle HCl gegen x Moleküle C_2H_6.

Mischung $x = 0{\cdot}7141$.

Temperatur	Volum	Druck berechnet	Druck beobachtet
52·5°	0·020	45·53	45·61
	0·012	62·87	62·81
41·45°	0·02445	37·14	37·29
	0·012	57·68	57·61
30·23°	0·020	40·12	40·01
	0·012	52·18	52·18
21·3°	0·020	37·85	37·80
	0·012	47·61	47·80

Die Übereinstimmung zwischen der Berechnung und der Beobachtung kann, wie man ersieht, befriedigend genannt werden, und desto mehr, wenn man dabei in Betracht nimmt, dass eine kleine Änderung in dem a und b eine grosse Änderung in dem berechneten Druck hervorruft, denn, ändert man z. B. bei dem Vol. 0·012 allein das b um ein Prozent ab, so wird der berechnete Druck dadurch mehr als 1 Atm. geändert.

Wir dürfen also schliessen, dass die Beobachtungen die Relationen bestätigen, welche nach der Theorie zwischen dem a und b einer Mischung und den a und b der einzelnen Stoffe bestehen müssen.

Auch die kritischen Werte bestätigen bei Annäherung die Theorie. Setzt man:

$$b_1 = \frac{T_1}{273}\,\frac{1}{8p_1}, \qquad b_2 = \frac{T_2}{273}\,\frac{1}{8p_2}, \qquad b_x = \frac{T_x}{273}\,\frac{1}{8p_x}$$

und:

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2,$$

so berechnet man damit für $\frac{T_x}{p_x}$ Werte, welche nur wenig abweichen von den Verhältnissen, welche die beobachteten Faltenpunktstemperaturen und -drucke aufweisen. Man hat nämlich:

	$\frac{T_x}{p_x}$ berechnet	$\frac{T_x}{p_x}$ beobachtet
$x = 0{\cdot}1388$	4·04	4·08
$x = 0{\cdot}4035$	4·54	4·64
$x = 0{\cdot}6167$	5·09	5·06
$x = 0{\cdot}7141$	5·37	5·28

Stellt man die kritischen Werte graphisch dar, so erhält man die in der Fig. 1 gezeichnete Faltenpunktskurve, woraus man für die minimal kritische Temperatur 27·2° und für den Maximumdruck 63·8 Atm. abliest.

Das für den Maximaldruck geltende x stimmt nicht überein mit dem Werte, welchen man aus der angenäherten Gleichung[1]):

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 693 (1897).

$$\frac{1}{a_x}\frac{d a_x}{d x} - \frac{2}{3}\frac{1}{b_x}\frac{d b_x}{d x} = 0$$

berechnet, desto besser aber entsprach das beobachtete Minimum der kritischen Temperaturen den Erwartungen; es wurde nämlich zuvor die Zusammensetzung x, bei welcher die Minimaltemperatur auftritt, aus $d\,\frac{a_x}{b_x}\,/\,dx = 0$ berechnet auf 0·636 und späterhin gefunden auf 0·63.

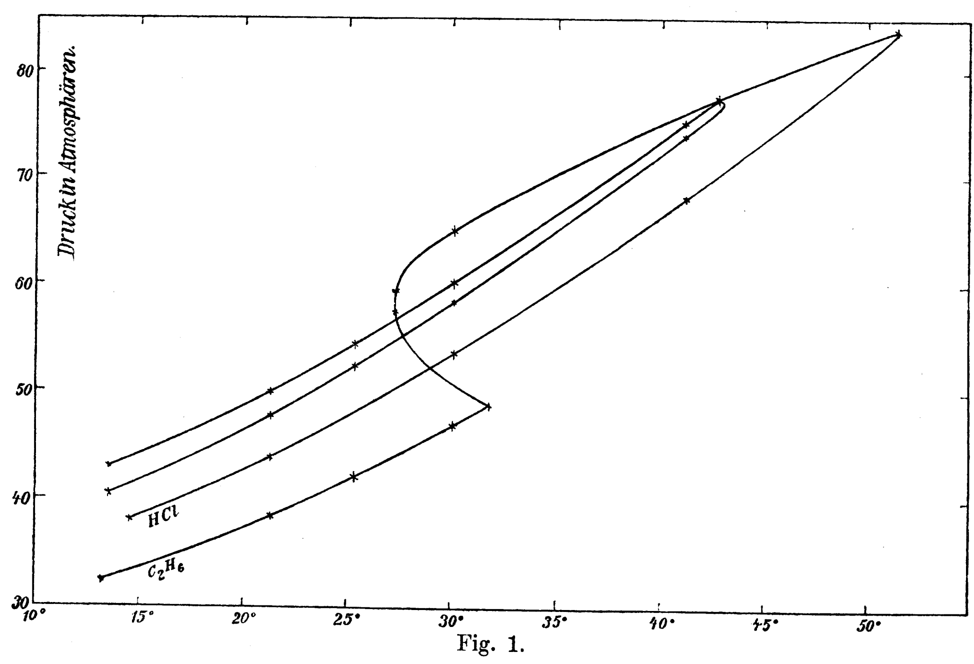


Fig. 1.

Über die anderen speziellen Kurven, wie $p = f(x_1)$ u. s. w., brauche ich hier nicht Mitteilung zu machen, indem sie den von Kuenen bei $N_2O - C_2H_6$ gefundenen ähnlich sind; deshalb möge nur noch folgen die Vergleichung mit den Beobachtungen von drei aus der Zustandsgleichung abgeleiteten Näherungsregeln.

Es hat van der Waals[1]) gefunden, dass die Volumkontraktion, welche bei Mischung unter konstantem Druck stattfindet, annäherungsweise dargestellt wird durch die Formel:

$$\varDelta_v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{MRT} - (b_1 + b_2 - 2b_{12})\right].$$

Aus den mitgeteilten Beobachtungen nun wurden für $\varDelta_v$ die folgenden Werte berechnet:

---

[1]) Versl. kon. Akad. Amsterdam 1899.

	$x = 0.1388$	$x = 0.4035$	$x = 0.6167$	$x = 0.7141$
$t = 52.5^\circ$ und				
$p = 56$	0.00072		0.00175	0.00163
$p = 51$	0.00071		0.00162	0.00153
$p = 48$	0.00066		0.00150	0.00148
$p = 45$	0.00061		0.00149	0.00141
$p = 37.5$	0.00061		0.00130	0.00123
$t = 41.45^\circ$ und				
$p = 51$	0.00084	0.00201	0.00226	0.00216
$p = 48$	0.00075	0.00182	0.00202	0.00195
$p = 43$	0.00071	0.00163	0.00178	0.00168
$t = 30.23^\circ$ und				
$p = 45$	0.00099	0.00241	0.00286	0.00276
$p = 37.5$	0.00077	0.00176	0.00202	0.00196
$t = 21.3^\circ$				
$p = 37.5$	0.00106	0.00236	0.00274	0.00267

Man ersieht also, dass, in Übereinstimmung mit der Formel, Δ_v positiv ist (bei HCl und C_2H_6 ist nämlich $\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{1 + \alpha t} = 0.0032$ ungefähr und gewiss grösser als $b_1 + b_2 - 2b_{12}$) und mit steigender Temperatur abnimmt. Andererseits aber wird nicht bestätigt gefunden, dass der absolute Wert der Volumänderung bei gegebener Temperatur unabhängig ist von dem Druck, und dass der Maximalwert dieser Volumänderung gefunden wird für $x = 1/2$. Aus einem genaueren Ausdruck für Δ_v aber hat van der Waals auch später geschlossen, dass nur bei unendlicher Verdünnung die Zahlenwerte für Δ_v Symmetrie zeigen müssen, und dass es möglich ist, dass mit zunehmendem Druck die Symmetrie verschwindet.

Die zweite Näherungsregel bezieht sich auf die Druckkontraktion. Dafür wurden aus den Beobachtungen die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Zahlen berechnet.

Werte von Δp.

Volum	Mischverhältnisse	52.5°	41.45°	30.23°	21.3°
0.024	0.1388	— 1.6	— 1.81	— 1.85	
	0.4035		— 3.52	— 3.78	
	0.6167	— 3.19	— 3.38	— 3.59	
	0.7141	— 2.66	— 2.76	— 2.92	
0.012	0.1388	— 6.39	— 7.11	— 7.35	
	0.4035		— 13.24	— 14.13	— 14.79
	0.6167	— 11.75	— 12.45	— 13.30	— 14
	0.7141	— 9.39	— 10	— 10.76	— 11.25

In mancherlei Hinsicht bestätigen diese Zahlen die angenäherte Gleichung $\Delta_p = 2\,\frac{(1 + \alpha t)b_{12} - a_{12}}{v^2}\,x(1 - x)$. Die gefundenen Werte

sind negativ, in Übereinstimmung damit, dass $(1+\alpha t)b_{12}-a_{12}$ hier negativ ist, und zeigen beim grösseren Volum die Symmetrie, welche aus dem Faktor $x(1-x)$ folgt. Ein genauerer Ausdruck für die Druckkontraktion sagt uns aber, dass bei kleinerem Volum Asymmetrie in den Zahlen merkbar werden muss, und dass es nicht vollkommen richtig ist, Δ_p dem Quadrate der Dichte proportional zu setzen; das lesen wir denn aus obigen Zahlen ab.

Das dritte Näherungsgesetz heisst: „Ein Stoff übt in einem Gemenge den nämlichen Druck aus, als ob die anderen Moleküle durch Moleküle von ihrer eigenen Art ersetzt wären.“ Um dieses Gesetz zu prüfen, wurden aus den Isothermen die Drucke bestimmt, welche bei den verschiedenen Mischungen für dasselbe Volum gelten. Stellt man diese Werte graphisch dar, so erhält man bei gegebener Temperatur Kurven $p=f(x)$, v konstant, die eine Gestalt haben, wie die Fig. 2 angiebt.

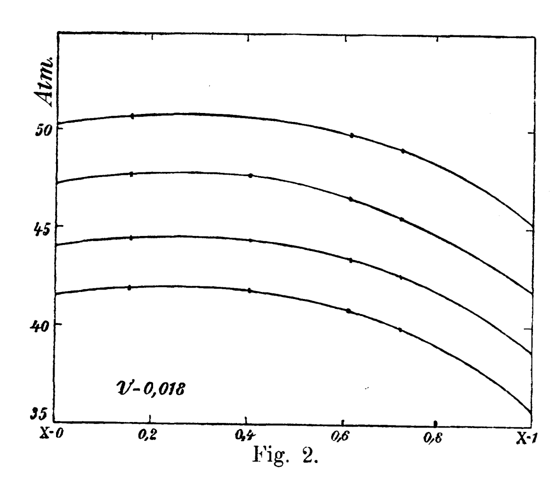


Fig. 2.

Es sind Kurven, welche ein Maximum aufweisen; für den hier dargestellten Fall (nämlich $v=0{\cdot}018$) wird der Maximalwert erreicht bei $x=0{\cdot}26$; bei kleinerem Volum aber gehört er einem grösseren x-Werte an.

Auch nach der Theorie muss ein solches Maximum auftreten; das für den Maximaldruck geltende x kann nämlich mittels $\left(\frac{dp}{dx}\right)_{vt}=0$ berechnet werden, wenn man p der Zustandsgleichung entnimmt. Für $t=41{\cdot}45^0$ und $v=0{\cdot}018$ wurde in dieser Weise $x=0{\cdot}24$ gefunden und also ein Wert berechnet, der dem beobachteten $0{\cdot}26$ sehr nahe liegt.

Um weiter zu untersuchen, ob diese Drucke zu der Theorie stimmen, können wir die angenäherte Formel:

$$p=p_1(1-x)+p_2x+Ax(1-x)$$

benutzen. Setzt man nämlich für p_1 und p_2 die Drucke, welche das erste und das zweite Gas resp. ausüben würden, wenn sie allein ein gegebenes Volum ausfüllten, und nimmt man für A den Wert, welcher berechnet wird aus:

$$A = \frac{(a_1 + a_2 - 2a_{12}) - (b_1 + b_2 - 2b_{12})(1 + \alpha t)}{v^2},$$

so kann aus obigem Ausdruck für das gegebene Volum der Druck p von einem Gemisch berechnet werden. Die Resultate dieser Berechnung werden zusammen mit den beobachteten Werten für das Volum 0·024 in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilt:

	$x = 0$	$x = 0·1388$	$x = 0·4035$	$x = 0·6167$	$x = 0·7141$	$x = 1$
$t = 52·5°$						
p ber.	40·88	41·21		40·37	39·82	37·48
p beob.	40·88	41·18		40·38	39·91	37·48
$t = 41·45°$						
p ber.	38·55	38·93	38·90	38·18	37·62	35·28
p beob.	38·55	38·89	38·91	38·23	37·82	35·28
$t = 30·23°$						
p ber.	36·40	36·75	36·69	35·92	35·37	32·96
p beob.	36·40	36·74	36·68	36·06	35·67	32·96

Auch hier findet man also, dass die berechneten Zahlen nur wenig von den beobachteten abweichen.

Wir sind denn auch berechtigt, am Ende dieser Übersicht zu schliessen, dass die Hauptsachen der Theorie durch die Beobachtungen über die Gemische von HCl und C_2H_6 bestätigt werden.

Amsterdam, Physikalisches Institut, 1901.

Die Bildung von Tachhydrit.

Von

J. H. van't Hoff, F. B. Kenrick und **H. M. Dawson.**

(Aus den Sitzungsberichten der Königl. Preuss. Akademie der Wissensch. zu Berlin, 1897, 508; 1899, 557 und einer der philosophischen Fakultät in Giessen vorgelegten Dissertation, 1899.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

I. Einfluss der Temperatur.

(Gemeinschaftlich mit **F. B. Kenrick**.)

In einer früheren Abhandlung über Carnallit[1]) wurde die bei Doppelsalzbildung und -spaltung beobachtete Regel, dass der Krystallwassergehalt die Richtung des betreffenden Vorganges beherrscht, aufs neue bestätigt. Diese Regel sagt aus, dass die durch Temperaturanstieg erfolgende Umwandlung von Wasserabgabe begleitet ist (offenbar weil diese unter Wärmeabsorption erfolgt). Dementsprechend wird ein Doppelsalz sich beim Erwärmen aus den Komponenten bilden, falls dieselben zusammen mehr Krystallwasser enthalten als das Doppelsalz; im umgekehrten Fall wird dasselbe sich beim Erwärmen in die Komponenten spalten. Beim Carnallit sehen wir diese Regel in dreifachem Sinne bestätigt. Indem bei mittlerer Temperatur die Komponenten ebenso viel Wasser enthalten als der Carnallit:

$MgCl_2.6\,H_2O$ und KCl	Komponenten
$MgCl_3K.6\,H_2O$	Carnallit

spaltet das Doppelsalz sich bei mittlerer Temperatur nicht. Unterhalb — 3·4° tritt aber das Magnesiumchlorid mit mehr (8 und 12 Molekülen) Krystallwasser auf, und dementsprechend erfolgt unterhalb — 21° unter Wasseraufnahme die Spaltung des Carnallits im Sinne der Gleichung:

$$MgCl_3K.6\,H_2O + 6\,H_2O = MgCl_2.12\,H_2O + KCl.$$

Oberhalb 116·7° schliesslich tritt das Magnesiumchlorid mit weniger (4 Molekülen) Wasser auf, und dementsprechend erfolgt oberhalb 152·5° die Spaltung von Carnallit unter Wasserabgabe im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 64 (1899).

$$MgCl_3K.6\,H_2O = MgCl_2.4\,H_2O + 2\,H_2O + KCl.$$

Im Tachhydrit, $Mg_2Cl_6Ca.12\,H_2O$, wird dasselbe aufs neue bestätigt. In diesem Fall enthalten schon bei gewöhnlicher Temperatur die Komponenten mehr Wasser als das Doppelsalz:

$2\,MgCl_2.6\,H_2O$ und $CaCl_2.6\,H_2O$ Komponenten,

und dementsprechend wird schon unterhalb 22° der Tachhydrit unter Wasseraufnahme gespalten nach der Gleichung:

$$Mg_2Cl_6Ca.12\,H_2O + 6\,H_2O = 2\,MgCl_2.6\,H_2O + CaCl_2.6\,H_2O.$$

Bei höherer Temperatur treten dann die Komponenten mit allmählich geringerer Anzahl Wassermoleküle auf:

Magnesiumchlorid mit 4 oberhalb 116·7°,

Calciumchlorid mit 4 oberhalb 29·8°, mit 2 oberhalb 45·3°,

wonach oberhalb 116·7° die Bedingung für die Spaltung von Tachhydrit unter Wasserabgabe erfüllt ist. Andeutung davon wurde dann auch oberhalb 160° gefunden, dieselbe jedoch nicht weiter verfolgt, da mit Rücksicht auf Tachhydrit als Naturvorkommnis nur die Bildung bei 22° Interesse hatte.

A. Die Bildung des Tachhydrits bei 22°.

Der Tachhydrit, von Rammelsberg[1]) zuerst untersucht, bildet durchscheinende bis durchsichtige, sehr hygroskopische (daher der Name) Massen. Derselbe tritt wesentlich in der Carnallitregion, in Begleitung von Anhydrit auf. Bischof[2]) beschreibt die Verwachsung mit Kieserit, Ochsenius[3]) diejenige mit Boracit. Schliesslich verdanke ich Herrn Dr. Precht folgende hier wörtlich wiedergegebene Mitteilung über das Vorkommen in Stassfurt, zu dessen Besichtigung mir auch persönlich freundlichst Gelegenheit gegeben wurde:

„Tachhydrit wurde bereits bei dem ersten Aufschliessen des Carnallitlagers in Stassfurt gefunden. Das Vorkommen ist im wesentlichen auf die oberen Abbaue des im Winkel von etwa 45° einfallenden Carnallitlagers beschränkt, in grösseren Tiefen kommt Tachhydrit vereinzelt vor. Soweit mir bekannt, wurde der Tachhydrit nur in Salzlagern gefunden, wo gleichzeitig Kainit vorkommt, und es scheint nach allen bisherigen Beobachtungen, dass der Tachhydrit ein steter Begleiter vom Kainit ist. Diejenigen Salzbergwerke, in denen als sekundäre Bildung sylvinhaltige Salze gefunden werden, haben bisher keinen Tach-

---

[1]) Pogg. Ann. **98**, 261.

[2]) Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, S. 49.

[3]) Die Bildung der Steinsalzlager, S. 122.

hydrit nachweisen können. Der Tachhydrit fehlt z. B. vollkommen in dem Kalisalzbergwerke Glückauf in Sondershausen, welches in der Mulde zwischen dem Harz und Thüringen liegt; auch in dem Kalisalzbergwerke Salzdethfurt in der Provinz Hannover, wo eine grosse Ablagerung von sekundärem Sylvin vorkommt, zeigte sich bisher keine Spur von Tachhydrit. Aus allen diesen Beobachtungen muss man daher folgern, dass der Tachhydrit als ein sekundäres Mineral anzusehen und bei der Kainitbildung entstanden ist. Dass der Tachhydrit ein sekundäres Mineral sein muss, ist ausser Zweifel, denn er konnte sich in dem ursprünglichen Salzlager, welches gleichzeitig grosse Mengen von Magnesiumsulfat enthielt, nicht bilden. Über die Bildung des Tachhydrits in Verbindung mit dem Kainit kann man folgende Hypothese aufstellen. Das Carnallitlager enthält im grossen Durchschnitt auf 1 Äquivalent Kali etwa 1 Äquivalent Schwefelsäure, der Kainit, der sich unmittelbar an den Carnallit anschliesst, hat dagegen auf 1 Äquivalent Kali 2 Äquivalente Schwefelsäure. Die grössere Menge Schwefelsäure, welche in dem Kainit angehäuft ist, musste auf andere Weise zugeführt werden. Die Zufuhr ist zum grössten Teil wohl durch eine Lösung von Magnesiumsulfat, zum Teil aber auch durch eine mit Calciumsulfat gesättigte Chlornatriumlösung bewirkt worden. Das grosse Krystallisationsvermögen des Kainits in Gegenwart der grossen Mengen von Chlormagnesium hat eine Wechselzersetzung des Calciumsulfats herbeigeführt, wodurch eine chlorcalciumhaltige Lösung, von der Kainitbildungsstätte ausgehend, in das Carnallitlager eindrang. Das Eindringen dieser Lösung in die Carnallitlagerstätte erkennt man in dem Salzlager deutlich, denn Tachhydrit kommt meistens in Spalten vor, die thonige Bestandteile enthalten."

Der Tachhydrit wurde von Schulten[1]) künstlich dargestellt aus einer Lösung, die 200 g $CaCl_2$ auf 150 g $MgCl_2$ enthält. Wir haben dies bestätigt und beim Bekanntwerden mit dem Magnesiumchloridtetrahydrat[2]) auch die Möglichkeit berücksichtigt, dass im Tachhydrit eine isomorphe Mischung von diesem Hydrat mit Calciumchloridtetrahydrat vorliegt. Das Präparat zeigt jedoch dieselbe Zusammensetzung:

Gef. (a)	7·99% *Ca*,	(9·07)% *Mg*,	40·7% *Cl*,
„ (b)	— „	— „	40·5% „
Ber.	7·73 „	9·39 „	41·15 „

unabhängig davon, ob die Lösung möglichst viel Magnesiumchlorid (*a*) oder möglichst viel Calciumchlorid (*b*) enthält, was das Vorliegen einer isomorphen Mischung ausschliesst.

---

[1]) Compt. rend. **111**, 928. [2]) Diese Zeitschr. **27**, 75 (1898).

Eine eingehendere Feststellung der Existenzbedingungen von Tachhydrit bei mittleren Temperaturen wurde nunmehr erzielt und in erster Linie die Bildungstemperatur des Tachhydrits festgestellt.

Schon bei der Darstellung zeigte sich, dass eine Lösung von Magnesium- und Calciumchlorid bei Zimmertemperatur niemals Tachhydrit liefert, sondern dass alsdann nur die beiden Einzelsalze getrennt zur Ausscheidung gelangen. Die genaue Temperaturgrenze, oberhalb der man zur Darstellung des Salzes arbeiten muss, wurde durch die thermometrische Methode seitens Kenrick bestimmt, indem eine Mischung von 30·8 g $CaCl_2.6H_2O$, 23·3 g $MgCl_2.6H_2O$ und 1·1 g H_2O zur teilweisen Umwandlung in Tachhydrit schwach erwärmt wurde, und man dann mit eingetauchtem Thermometer unter stetigem Rühren langsam abkühlen liess. Das Thermometer stellt sich infolge des unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Tachhydritzerfalles bei 22° ein.

Zur genaueren Restimmung dieser Temperatur wurden von Dawson 50 g Magnesium- und 65 g Calciumchloridhexahydrat in gepulvertem Zustand in ein grösseres Glasrohr eingebracht. Letzteres wurde mit einem in vertikaler Richtung beweglichen Rührer versehen. Durch Erwärmen auf 25° liess man die Tachhydritbildung vollständig vor sich gehen, worauf, um etwaige Störungen durch die Anziehung der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, eine Ölschicht über das Versuchsmaterial gegossen wurde. Nach Einführung des Beckmannschen Thermometers liess man das System in der freien Luft abkühlen, und dann, sobald ein Ansteigen der Temperatur sich bemerkbar machte, wurde das Rohr in ein bereitstehendes, etwas grösseres Gefäss hineingethan, der Zwischenraum mit Watte gefüllt und das Ganze in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 22·15° reguliert wurde, aufgestellt. Unter fortwährendem Rühren wurde nun die Temperatur von Zeit zu Zeit mittels einer Lupe abgelesen. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen ergiebt folgende Zusammenstellung:

Zeit	12·20′	12·35′	12·50′	1·20′	1·35′	2·5′	2·20′
Temp.	22·005	22·325	22·378	22·398	22·4	22·4	22·4

Die Temperatur stellt sich also bei 22·4° konstant während 45 Minuten ein, welche Ablesung durch direkten Vergleich des Beckmannschen Thermometers mit einem Normalthermometer in die angegebenen korrigierten Werte übertragen wurde. Ein zweiter Versuch ergab 22·399°, während die später zu beschreibenden dilatometrischen Versuche zu resp. 22·385° und 22·39° führten.

B. Die Löslichkeitsbestimmungen.

Um nunmehr die Existenzbedingungen des Tachhydrits in weiterem Umfange kennen zu lernen, wurden in der Umgebung der Umwandlungstemperatur, die wir hierbei rund als 22° annehmen, die für das Hauptverhalten wesentlichen Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt.

a. Die bei 22° entstehende Lösung.

Die Zusammensetzung der bei der Tachhydritbildung entstehenden Lösung, welche also an Tachhydrit und dessen Komponenten bei 22° gesättigt ist, war hierbei in erster Linie von Bedeutung. Dieselbe entsprach: $100\,H_2O\;4{\cdot}92\;MgCl_2\;9{\cdot}27\;CaCl_2$.

b. Tachhydrit oberhalb 22° bei Anwesenheit von überschüssigem Magnesiumchlorid.

Oberhalb 22° liessen sich die Existenzbedingungen des Tachhydrits überblicken bei Festlegung der beiden Grenzen, welche bei Anwesenheit von resp. Magnesiumchlorid und Calciumchlorid in Überschuss erreicht werden. Die erste ist durch gleichzeitige Sättigung an Tachhydrit und Magnesiumchlorid bedingt. Eine Bestimmung bei 28·2° ergab:

$$100\,H_2O\;5{\cdot}37\;MgCl_2\;8{\cdot}84\;CaCl_2.$$

Der Gehalt an Chlormagnesium nimmt also zu, derjenige an Chlorcalcium ab, bis bei der Umwandlungstemperatur von Magnesiumchloridhexa- in -tetrahydrat bei 116·67° die gelöste Chlorcalciummenge praktisch auf Null gesunken ist bei einer Zusammensetzung:

$$100\,H_2O\;16{\cdot}2\;MgCl_2\;0\;CaCl_2.$$

c. Tachhydrit oberhalb 22° bei Anwesenheit von überschüssigem Calciumchlorid.

Bei gleichzeitiger Sättigung an Tachhydrit und Calciumchlorid ist schon bei 25° eine Verwandlung zu berücksichtigen, indem das Calciumchlorid von Hexa- in Tetrahydrat übergeht (was ohne Magnesiumchlorid erst bei 29·2° stattfindet). Diese Temperatur wurde thermometrisch bestimmt durch Einbringen zunehmender Mengen von $MgCl_2.6\,H_2O$, welches dabei in Tachhydrit verwandelt wird, in eine Mischung von etwa 16 g $CaCl_2.6\,H_2O$ und 4 g $CaCl_2.4\,H_2O$, bis eine konstante Einstellung erreicht ist. Dieselbe zeigte sich ebenfalls bei sehr langsamer Abkühlung einer Mischung von 35·2 g $CaCl_2.6\,H_2O$ und 13·8 g $MgCl_2.6\,H_2O$, welches 1·6 g H_2O vermittelst Durchsaugen von trockner Luft entzogen war. Zufügung von Tachhydrit änderte die Temperatur nicht. Dort, bei 25°, sind also Chlorcalciumhexa- und -tetrahydrat neben Tachhydrit

im Gleichgewicht mit einer Lösung, deren Zusammensetzung sich zu:

$$100\,H_2O\ 3{\cdot}39\ MgCl_2\ 11{\cdot}88\ CaCl_2$$

ergab.

Eine bei 28·2° bei Sättigung an Tachhydrit und Calciumchlorid-tetrahydrat ausgeführte Bestimmung ergab:

$$100\,H_2O\ 3{\cdot}05\ MgCl_2\ 13\ CaCl_2.$$

d. Die beiden Komponenten unterhalb 22°.

Unterhalb 22°, wo Tachhydrit fehlt, sind die Sättigungsverhältnisse festgestellt durch die Zusammensetzung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium- und Calciumchlorid. Eine Bestimmung bei 16·7° ergab: $100\,H_2O\ 5{\cdot}94\ MgCl_2\ 6{\cdot}69\ CaCl_2$.

e. Zusammenstellung und graphische Darstellung der Resultate.

Bringen wir das Ganze in ein Bild zusammen, so empfiehlt sich das Auftragen der resp. Magnesiumchlorid- und Calciumchloridmengen in einer horizontalen und vertikalen Ebene, deren Axe als Temperaturmass dient. Vollständig wird dies Bild durch Mitaufnahme der schon vorhandenen Daten für die Komponenten allein, und so enthält folgende Tabelle die Zahlen, welche graphisch wiederzugeben sind, in Molekülen auf 100 Moleküle Wasser:

Sättigung an	Temp.	$MgCl_2$	$CaCl_2$	Autor	Fig.
$MgCl_2.6H_2O$	16·7°	10·3	—	*Meyerhoffer*	*H*
„	32°	11·2	—	„	*J*
$CaCl_2.6H_2O$	16·7°	—	11·6	*Roozeboom*	*R*
$CaCl_2.6H_2O, CaCl_2.4H_2O$	29·2°	—	18·5	„	
$CaCl_2.6H_2O, CaCl_2.4H_2O$	29·4°	—	15·7	*Kenrick*	*G*
$CaCl_2.4H_2O$	32°	—	16·5	„	*L*
$MgCl_2.6H_2O, CaCl_2.6H_2O$	16·7°	5·9	6·7	„	*C*
$MgCl_2.6H_2O, CaCl_2.6H_2O$ *Tach.*	22°	4·9	9·3	„	*A*
$MgCl_2.6H_2O$, *Tach.*	28·2°	5·4	8·8	„	
$CaCl_2.6H_2O, CaCl_2.4H_2O$, *Tach.*	25°	3·4	11·9	„	
$CaCl_2.6H_2O, CaCl_2.4H_2O$	28·2°	1·4	14·4	„	

Die beistehende Fig. 1 enthält die Projektion des die obigen Daten wiedergebenden Modells. Die Projektionsebene ist senkrecht zu einer Linie, die die Temperaturaxe TT und die auf $MgCl_2$ und $CaCl_2$ bezüglichen Axen unter gleichem Winkel schneidet. Diese Projektion eignet sich, bei der im allgemeinen mit der Temperatur ansteigenden Löslichkeit, am besten zum Überblick und lässt sich auch leicht aus den obigen Daten erhalten. Sie umfasst dieselben von 16·7

bis 32°, bis zu welcher Temperatur auch die Tachhydritgrenzen durchgezogen sind (in resp. *M* und *N*).

Werden nunmehr die Punkte durch Linien verbunden, so entstehen:

1. Felder für die Sättigung an einem Körper:

RCABG:	an $CaCl_2.6H_2O$
HCANJ:	„ $MgCl_2.6H_2O$
LGBM:	„ $CaCl_2.4H_2O$
MBAN:	„ Tachhydrit.

2. Linien für die Sättigung an den Salzen, deren Felder durch diese Linien begrenzt sind.

3. Punkte für die Sättigung an den Salzen, deren Felder in diesen Punkten zusammentreffen.

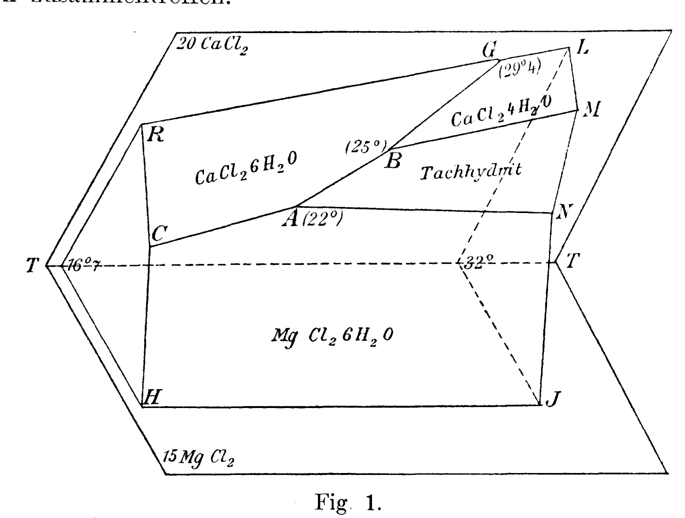


Fig. 1.

C. Änderung der Bildungstemperatur von Tachhydrit bei Anwesenheit von anderen Körpern und unter Einfluss von Druck.

Da die Bildungsverhältnisse des Tachhydrits wesentlich verfolgt wurden mit Rücksicht auf das Auftreten dieses Minerals in den Salzlagern, wurden speziell die Umstände verfolgt, welche die Bildungstemperatur von 22° beeinflussen können, um festzustellen, inwieweit das Tachhydritauftreten als eine thermometrische Angabe aus lang verflossenen Zeitperioden gelten kann.

Zwei Faktoren kommen dabei in Betracht, das Mitvorhandensein anderer Salzlagermineralien und der Einfluss vom Druck.

Der Einfluss anderer Salzmineralien gestaltet sich sehr einfach. Es handelt sich dabei wesentlich um Sulfate und Chloride; erstere sind

aber, wegen der Anwesenheit von Calcium, ohne wesentliche Wirkung, während die Chloride auch die Temperatur von 22° nicht beeinflussen können, da sie bei der dann bestehenden Sättigung von Magnesium- und Calciumchlorid praktisch unlöslich sind. Chlorkalium löst sich schon bei Sättigung von Magnesiumchlorid allein kaum merklich auf, und ein direkter Versuch mit Chlornatrium zeigte die beobachtete Temperatur von 22° als ungeändert.

Der Einfluss von Druck bleibt also allein zu berücksichtigen übrig. Derselbe ist auf zwei Wegen bestimmt, direkt und auf Grund der Rechnung.

a. Direkte Bestimmung des Einflusses von Druck auf die Tachhydritbildung.

Zur direkten Bestimmung des Druckeinflusses auf die Tachhydritbildung wurde das sogen. Manokryometer benutzt[1]), worin der Druck durch die die Reaktion begleitende Volumzunahme entwickelt wird. Der Apparat (s. Fig. 2) wurde aus dickwandigem Glas hergestellt und besteht aus dem Reservoir A, Inhalt ca. 50 ccm, welches nach unten mit dem Kapillarrohr E, von 1 mm innerem Durchmesser, in Verbindung steht. Die zwei am oberen Teile dieses Rohres befindlichen Erweiterungen B_1 und B_2, welche einem später zu erklärenden Zweck dienen, haben jede eine Kapazität von ca. 0·3 ccm; zwischen diesem befindet sich auf dem Rohre ein Strich, welcher den eigentlichen Nullpunkt des Apparates bildet. Weiter oben wird das Rohr senkrecht an ein engeres Kapillarrohr von 1 m Länge und ca. 0·5 mm lichter Weite angesetzt. Das lange Rohr ist von möglichst gleichmässiger Lichtweite und dient, nachdem es mit einer Skala versehen worden ist, zur Ablesung des Drucks. Oben wird das Reservoir A mit einem Rohr von etwa 5 mm innerem Durchmesser versehen, welches dazu dient, den Apparat mit dem nötigen Versuchsmaterial zu füllen.

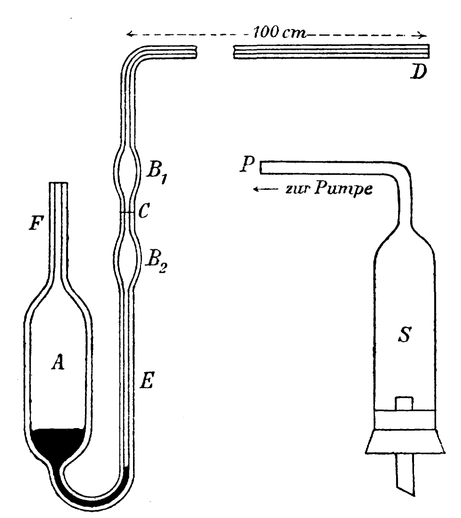


Fig. 2 und 3.

[1]) de Visser: Diese Zeitschr. **9,** 767 (1892); **13,** 139 (1894).

Bevor der Apparat für die Versuche benutzt werden konnte, musste er genau kalibriert werden. Zu diesem Zwecke wurde das Manokryometer sorgfältig gereinigt, indem es nacheinander mit Chromsäuregemisch, Wasser und Alkohol behandelt und dann mittels eines trockenen Luftstromes getrocknet wurde. Durch die Kalibrierung musste das Volum vom Nullpunkt *C* bis zu einem jeden Teilstrich der auf dem Beobachtungsrohr befindlichen Millimeterskala genau festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurde zuerst so viel Quecksilber in den Apparat eingeführt, dass es ca. 150 mm des langen Rohres einnahm; diese Säule wurde dann so von Punkt zu Punkt des langen Rohres verschoben, dass der Anfangspunkt der zweiten Einstellung genau mit dem Endpunkt der ersten Einstellung zusammenfiel u. s. w. Dann wurde der Inhalt des Apparates vom Nullpunkt *C* bis auf einen abgelesenen Teilstrich am vordersten Teil des langen Rohres bestimmt. Aus dem Mittel zweier solcher voneinander unabhängigen Reihen von Beobachtungen konnte dann das Volum vom Nullpunkt bis auf irgend einen Teilstrich genau berechnet werden. Da beim Gebrauch des Apparates das Rohr am Ende *D* ausgezogen wurde, so wurde die Kalibrierung des kleinen sehr fein ausgezogenen Teils nach Beendigung der Versuche vorgenommen.

Füllung des Manokryometers.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass das Magnesium- und Calciumchlorid, welche bei allen Versuchen zur Anwendung kamen, von Merck als chemisch rein bezogen wurden. Die Chloride wurden geprüft und vor ihrer Benutzung umkrystallisiert. Besonders hervorzuheben ist, dass das Magnesiumchlorid calciumfrei war; öfters enthält es bis zu 1 % Calciumchlorid.

Zuerst wurde eine passende Menge reinen Quecksilbers in den Apparat hineingebracht, worauf durch Saugen bei *D* der ganze Kapillarenteil samt Erweiterungen B_1 und B_2 mit Quecksilber gefüllt wurde. Indem man nun den Apparat in zweckmässig geneigter Lage aufstellte, so dass das Quecksilber mit seinem Meniskus gerade am Ende des Rohres stand, wurde an dem fein ausgezogenen Teil zugeschmolzen.

Mit einiger Vorsicht war dies möglich, ohne eine Spur von Luft im Rohr übrig zu lassen.

Jetzt wurde ein fein gepulvertes Gemisch von Calcium- und Magnesiumchloridhexahydrat durch *F* in das Reservoir hineingebracht, und zwar in Mengenverhältnissen, welche durch die Gleichung:

$$MgCl_2\,6\,H_2O + 1{\cdot}188\,CaCl_2\,6\,H_2O \leftrightarrows 0{\cdot}252\,CaCl_2\,2\,MgCl_2\,12\,H_2O + 0{\cdot}101\,(100\,H_2O\,9{\cdot}27\,CaCl_2\,4{\cdot}92\,MgCl_2)$$

gegeben werden. Auf diese Weise erhält man die Mischung, welche der totalen Umwandlung fähig ist. Darauf wurde das Rohr *F* sorgfältig gereinigt und etwa 15 mm über dem Reservoir zu einer Kapillare ausgezogen. Inzwischen hatte man eine grössere Menge mit Calcium- und Magnesiumchloridhexahydrat bei 22° gesättigte Lösung vorbereitet. Das Reservoir des Manokryometers wurde nun in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 21·5° reguliert wurde, eingetaucht, und dann wurde mittels der in Fig. 3 abgebildeten Vorrichtung der Apparat unter der in *S* befindlichen bei 22° gesättigten Lösung der beiden Chloriden luftleer gemacht. Ein unter der Kapillare befindlicher Wattepfropfen verhinderte ein etwaiges Aufsteigen der festen Substanz in dieselbe. Nachdem alle Luft aus dem Apparat entfernt war, wurde bei *P* geöffnet; infolgedessen sank die Lösung herunter und füllte das Reservoir bis auf das am Boden liegende Quecksilber. Das Manokryometer wurde dann aufgestellt, so dass das Reservoir in das grosse, etwa 80 Liter Wasser enthaltende Versuchsbad, dessen Temperatur auf 22° reguliert war, eintauchte. Darauf entfernte man die im oberen Teile der Röhre *F* befindliche Lösung und reinigte sorgfältig die Kapillare, wonach der Apparat an dieser Stelle zugeschmolzen wurde. In dem Reservoir befand sich jetzt ein Gemenge von Magnesium- und Calciumchloridhexahydrat in Berührung mit deren gesättigter Lösung, also das System mit dem kleinsten Volum.

Nun wurde bei *D* geöffnet, und durch Erhöhung der Temperatur des Bades um etwa einen halben Grad liess man die Reaktion langsam vor sich gehen. Durch die mit der Umwandlung verbundene Volumzunahme wurde Quecksilber bei *D* hinausgetrieben und in einer gewogenen Schale aufgefangen. Man setzte unter Wägen des ausgetriebenen Quecksilbers dies fort, bis so viel entfernt war, dass der Meniskus des zurückbleibenden Quecksilbers sich nach etwa halb vollendeter Umwandlung in der Mitte des langen Rohres befand. Dies war dadurch möglich, dass ein vorher ausgeführter Dilatometerversuch die ungefähre Volumzunahme ergab, und die Zusammensetzung der in das Reservoir eingeführten Magnesium- und Calciumchloride bekannt war.

Nachdem diese Operation beendigt war, liess man die Temperatur des Bades wieder auf 22° sinken, wobei sich der gebildete Tachhydrit durch Wasseraufnahme langsam zurückverwandelte. Als der Quecksilbermeniskus sich in dem Rohr zwischen den Erweiterungen B_1 und B_2 befand, wurde die im Apparat befindliche Luft bei *D* ausgepumpt, und man liess dann mittels einer feinen Kapillare über geschmolzenem Calciumchlorid und Phosphorsäureanhydrid getrocknete Luft langsam wieder

hineinströmen. Diese Operation wurde ca. zwanzigmal wiederholt, wodurch die Trockenheit der im Apparat befindlichen Luft gesichert ist. Nun wurde der Quecksilbermeniskus genau beim Nullpunkt *C* eingestellt, was durch eine kleine Temperaturänderung möglich war, und bei diesem Stand des Quecksilbers die Kapillare *D* mittels einer kleinen Spitzflamme vorsichtig zugeschmolzen unter gleichzeitiger Ablesung der Temperatur der im Apparat befindlichen Luft und des Barometerstandes. Das Manokryometer war jetzt für die Beobachtungen vollständig hergerichtet. Genau auf dieselbe Weise wurde noch ein zweiter Apparat fertiggestellt und an den beiden die Beobachtungen gleichzeitig vorgenommen. Dabei wurde als untere Grenze die Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck genommen, als obere Grenze eine etwa $0{\cdot}18^0$ höher liegende Temperatur, welche einem Druck von ca. 12 Atmosphären entsprach.

Das Wasser in dem grossen Bade wurde mittels eines grossen mit zwei Reihen von Flügeln versehenen Gattermannschen Rührers kräftig gerührt; letzterer wurde durch einen Heissluftmotor getrieben. Die Temperatur wurde an einem Beckmannschen Thermometer abgelesen und während der Beobachtungszeit mittels drei Flämmchen mit der Hand auf ca. $^1/_{1000}{}^0$ konstant gehalten. Dies wurde dadurch ermöglicht, dass die Zimmertemperatur ziemlich konstant blieb und nur etwa 2^0 unter der Versuchstemperatur lag. Während der Nacht wurde die Temperatur mittels eines Ostwaldschen Regulators möglichst konstant gehalten.

Es soll erwähnt werden, dass von dem Moment, wo die gesättigte Lösung der Chloride in den Apparat hineingelassen wurde, die Temperatur des das Versuchsmaterial enthaltenden Reservoirs sich nie mehr wie drei oder vier Zehntelgrad von der Umwandlungstemperatur entfernte, bis die Versuche vollständig zu Ende waren. So wurde der gesättigten Lösung keine Gelegenheit gegeben, ihre Zusammensetzung zu ändern; denn wenn die Temperatur weiter gesunken wäre, hätten sich Magnesium- und Calciumchlorid ausgeschieden, und, da kein Rühren im Manokryometer möglich war, hätte die oben aufliegende Lösung sich nicht mehr sättigen können. Auf diese Weise glaube ich die Störungen, welche von dem Vorhandensein ungesättigter Lösung herrühren könnten, grösstenteils vermieden zu haben.

Im folgenden gebe ich die Resultate, welche ich mit den beiden Apparaten erhalten habe, zu welchen einige Zahlen, woraus die Grössen der verschiedenen Teile der Apparate erkennbar hinzugefügt sind.

Apparat Nr. 1.

Inhalt des grossen Reservoirs	55 ccm.
Volum der eingeschlossenen Luft vom Nullpunkt bis Teilstrich 0	0·26566 ccm.
Volum der eingeschlossenen Luft vom Nullpunkt bis Ende	0·45119 ccm
Temperatur der Luft beim Zuschmelzen	22·5°
Barometerstand	762·6 mm.

Nachdem die Temperatur des Wasserbades auf 22·57° eingestellt worden war, zeigte sich, als das Quecksilber beim Teilstrich 791 (entsprechend einem Druck von 12·11 Atm.) stand, eine langsame Bewegung nach links, also eine Rückwandlung. Am Teilstrich 772 (entsprechend einem Druck von 11·19 Atm.) bewegte sich das Quecksilber langsam nach rechts, welches auf die Bildung von Tachhydrit hinweist. Der Druck entsprechend der Temperatur von 22·7° liegt infolgedessen zwischen 12·11 und 11·19 Atmosphären und die Gleichgewichtslage des Quecksilbers zwischen den Teilstrichen 772 und 791. Aus der relativen Geschwindigkeit der beiden den verschiedenen Einstellungen des Quecksilbers entsprechenden Bewegungen liess sich erwarten, dass diese Gleichgewichtslage bei circa 785 sein würde. Das Quecksilber wurde sodann auf den Teilstrich 785 eingestellt. Während vier Stunden machte sich keine Änderung in der Lage des Quecksilbermeniskus bemerkbar; es dürfte also der bei dieser Einstellung herrschende Druck als der Temperatur 22·57° entsprechend angenommen werden. Durch Interpolation ergiebt sich das Volum vom Nullpunkte bis auf den Teilstrich 785 gleich 0·41268 ccm, und der Druck entsprechend dieser Einstellung beträgt $\frac{0{\cdot}45119}{0{\cdot}45119 - 0{\cdot}41268} \cdot \frac{762{\cdot}6}{760} = 11{\cdot}76$ Atmosphären.

Da dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur der eingeschlossenen Luftsäule nie mehr wie einen halben Grad von 22·5° sich entfernte, so braucht man keine Temperaturkorrektion einzuführen.

Als sich nun das Quecksilber durch Zersetzung des Tachhydrits in die Kugel *B* zurückgezogen hatte, wurde die Kapillare bei *D* geöffnet und der Apparat etwa zwei Tage bei circa 22·3° sich selbst überlassen. Dieses schien nötig, bevor Versuche zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur unter atmosphärischem Druck angestellt werden konnten, da das Glas des grossen Reservoirs von dem Einfluss des vorher angewandten Druckes sich nicht sofort erholte. Folgende Beobachtungen bei offenem Manokryometer wurden dann genommen: Bei der Temperatur 22·39° fand eine langsame Volumzunahme statt; die Bewegung des Quecksilbermeniskus betrug dabei etwa 1 mm pro Stunde. Nachdem die Temperatur des Bades auf 22·38° eingestellt wurde, zeigte sich eine langsame Kontraktion; das Quecksilber bewegte sich mit derselben Geschwindig-

keit nach links wie vorhin nach rechts. Nach diesem Resultat liegt die dem Atmosphärendruck entsprechende Umwandlungstemperatur etwa bei 22·385°.

Nun wurde der Apparat nach genauer Einstellung des Quecksilbermeniskus am Nullpunkt *C* unter Ablesung der Temperatur und des Barometerstandes wiederum bei *D* zugeschmolzen, und der Druck, welcher dem Gleichgewichtszustand bei 22·57° entspricht, auf dieselbe Weise ein zweites Mal bestimmt.

Barometerstand	767·3 mm
Temperatur der Luft beim Zuschmelzen	22·8°.

Folgende Beobachtungen wurden dann gemacht: bei der Einstellung 783 fand eine Volumabnahme, d. h. Zurückverwandlung statt, bei der Einstellung 777 fand eine Volumzunahme, d. h. Tachhydritbildung statt, bei der Einstellung 780 blieb die Lage des Quecksilbers unverändert, woraus folgt, dass das im Reservoir befindliche System sich im Gleichgewicht befand. Durch Interpolation ergiebt sich das Volum vom Nullpunkt zum Teilstrich 780 gleich 0·41173 ccm, und für den bei dieser Einstellung herrschenden Druck erhält man:

$$\frac{0{\cdot}45119}{0{\cdot}45119 - 0{\cdot}41173} \cdot \frac{767{\cdot}3}{760} = 11{\cdot}54 \text{ Atmosphären.}$$

Aus den Beobachtungen mit diesem Apparat erhält man dann die folgende Zusammenstellung, wobei zwei Werte für die obere und einer für die untere sich befinden.

	Druck	Bildungstemperatur
1.	11·76 Atm.	22·57°
2.	11·54 Atm.	22·57°
3.	1·00 Atm.	22·385°.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich dann die Erhöhung der Bildungstemperatur durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre, nämlich:

$$\text{aus (1) und (3) ist } \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0172^{\circ}$$

$$\text{aus (2) und (3) ist } \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0175^{\circ}.$$

Apparat Nr. 2.

Die Zahlen, welche sich auf das Manokryometer Nr. 2 beziehen, mit welchem Beobachtungen gleichzeitig vorgenommen wurden, sind folgende:

Inhalt des grossen Reservoirs	54 mm
Volum vom Nullpunkt *C* bis Teilstrich 0	0·29147 ccm
Volum vom Nullpunkt *C* bis Ende	0·64311 ccm

Temperatur der eingeschlossenen Luft beim Zuschmelzen	22·5°
Barometerstand	762·9 mm.

Bei der Temperatur 22·57° wurde folgendes beobachtet: bei der Einstellung 821 fand eine Volumzunahme, d. h. Tachhydritbildung, bei der Einstellung 833 eine Volumabnahme, d. h. Zurückverwandlung und bei der Einstellung 825 eine Volumzunahme, d. h. Tachhydritbildung statt.

Die Bewegung des Quecksilbermeniskus betrug bei den drei Einstellungen + 1 mm, — 0·2 mm, resp. + 0·6 mm pro Stunde. Die Gleichgewichtslage des Meniskus würde demnach etwa beim Teilstrich 831 liegen. Der hier herrschende Druck beträgt:

$$\frac{0{\cdot}64311}{0{\cdot}64311 - 0{\cdot}58755} \cdot \frac{762{\cdot}9}{760} = 11{\cdot}62 \text{ Atmosphären.}$$

Aus diesem Versuch ist der Druck, welcher der Umwandlungstemperatur 22·57° entspricht, gleich 11·62 Atmosphären.

Bei den darauffolgenden Versuchen mit offenem Manokryometer wurde folgendes beobachtet, nachdem der Apparat, wie im ersten Falle, zwei Tage lang in Ruhe gestanden war.

Bei der Temperatur 24·40° zeigte sich eine langsame Volumzunahme, die Bewegung des Quecksilbers betrug 0·5 mm pro Stunde. Bei 22·38° bewegte sich das Quecksilber mit circa derselben Geschwindigkeit nach der umgekehrten Richtung. Schliesslich als die Temperatur des Bades auf 22·39° eingestellt wurde, machte sich keine Änderung in der Lage des Quecksilbers bemerkbar. Danach ist die Umwandlungstemperatur unter dem Druck einer Atmosphäre 22·39°.

Wie beim ersten Apparat wurde nun eine zweite Bestimmung des Druckes, welcher der Bildungstemperatur 22·57° entspricht, ausgeführt.

Temperatur der Luft beim Zuschmelzen	22·4°
Barometerstand	767·3 mm.

Es wurde folgendes beobachtet: bei der Einstellung 819 fand langsame Volumzunahme, d. h. Tachhydritbildung statt, bei der Einstellung 823 blieb die Lage des Quecksilbers unverändert. Danach entspricht der bei letzter Einstellung herrschende Druck der Umwandlungstemperatur 22·57°. Dieser Druck beträgt:

$$\frac{0{\cdot}64311}{0{\cdot}64311 - 0{\cdot}58475} \cdot \frac{767{\cdot}3}{760} = 11{\cdot}13 \text{ Atmosphären.}$$

Zusammengestellt hat man aus den Versuchen mit dem zweiten Manokryometer die folgenden Zahlen:

	Druck	Bildungstemperatur
1.	11·62 Atm.	22·57°
2.	11·13 Atm.	22·57°
3.	1·00 Atm.	22·39°.



Die Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre beträgt somit:

$$\text{aus (1) und (3)} \; \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0169^0$$

$$\text{aus (2) und (3)} \; \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0177^0.$$

Schliesslich werden die Resultate angeführt, die ich mit einem auf etwas andere Weise gefüllten Manokryometer erhalten habe. Indem kein Wattepfropfen eingesetzt worden war, stiegen beim Evakuieren unter der gesättigten Lösung feste Teilchen in die Kapillare und verstopften die letztere. Um das weitere Auspumpen zu ermöglichen, wurde das Manokryometer auf etwa 25^0 erwärmt; dabei bildete sich Tachhydrit, und, um das System mit dem kleinsten Volum in dem Apparat zu erhalten, wurde das Manokryometer längere Zeit unter der bei 22^0 gesättigten Lösung der Chloride in einem Bad, dessen Temperatur 19—20^0 betrug, stehen gelassen. Bei der unter Kontraktion stattfindenden Zurückverwandlung des Tachhydrits sank die gesättigte Lösung in das Reservoir hinein, und nach vollständiger Umwandlung wurde der Apparat genau in der vorher beschriebenen Weise zur Beobachtung fertig gestellt.

Apparat Nr. 3.

Inhalt des grossen Reservoirs	45 ccm
Volum vom Nullpunkt C bis Teilstrich 0	0·3388 ccm
Volum vom Nullpunkt C bis Ende	0·557 ccm
Temperatur der Luft beim Zuschmelzen	22·3^0
Barometerstand	757 mm.

Die unten angegebenen Temperaturen sind die am Beckmannschen Thermometer direkt abgelesenen, da bei der hier benutzten Einstellung des letzteren keine genügend genaue Vergleichung mit dem Normalthermometer angestellt wurde. Als dann die Temperatur des grossen Bades 4·245^0 B betrug, wurde während fünf Stunden keine Bewegung des Quecksilbers bei der Einstellung 147 wahrgenommen. Der bei diesem Quecksilberstand herrschende Druck beträgt:

$$\frac{0{\cdot}557}{0{\cdot}557-0{\cdot}37256} \cdot \frac{757}{760} = 3 \text{ Atmosphären.}$$

Ferner wurde bei der Temperatur 4·45^0 B die Gleichgewichtlage am Teilstrich 785 (entsprechend einem Druck von 15·64 Atm.) festgestellt. Nach Eröffnen des Manokryometers und Beobachtung des Verhaltens unter atmosphärischem Druck konnte die entsprechende Umwandlungs-

temperatur auf 4·21° B festgesetzt werden. Zusammengestellt haben wir aus den Versuchen mit dem dritten Apparat:

	Druck	Bildungstemperatur (Beckmannsche Zahlen)
1.	15·64 Atm.	4·45°
2.	3 Atm.	4·245°
3.	1 Atm.	4·21°.

Die Temperaturerhöhung pro Atmosphäre Druckzunahme beträgt somit:

$$\text{aus (1) und (2)}\ \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0162^0$$

$$\text{aus (1) und (3)}\ \frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0164^0.$$

Wenn man die auf thermometrischem Wege erhaltene Bildungstemperatur unter gewöhnlichem Druck mit der nach dem dilatometrischen Verfahren, also im Manokryometer gewonnenen, vergleicht, so ergiebt sich folgendes:

	thermometrisch	22·4°
(Apparat Nr. 1)	dilatometrisch	22·385°
(Apparat Nr. 2)	dilatometrisch	22·34°.

Da die in allen Versuchen angewandten Präparate dieselben waren, sollte theoretisch die nach den beiden Methoden erhaltene Temperatur die nämliche sein. Die thermometrische Bestimmungsmethode erfordert aber eine viel feinere Bestimmungsart wie die dilatometrische und ist nicht solchen Fehlerquellen ausgesetzt wie die letztere. Man braucht nur hervorzuheben, dass bei der dilatometrischen Bestimmung gar keine Rührung der Masse im Manokryometer möglich war, so dass es vorkommen könnte, dass die vorhandene Lösung nicht im vollständigen Gleichgewicht mit den festen Bodenkörpern sich befand. Wenn ferner die Thatsache, dass bei einer Temperatur, die circa ein Hundertstelgrad über oder unter der Umwandlungstemperatur lag, die Bewegung des Quecksilbers in dem Manokryometer nur einen Bruchteil eines Millimeters pro Stunde betrug, in Betracht gezogen wird, so ist ersichtlich, dass unvollkommene Sättigung leicht eine Fehlerquelle sein könnte. Die beobachteten Änderungen in der Lage des Quecksilbers könnten nämlich das Inlösunggehen der festen Bodenkörper oder Ausscheiden der Salze als Ursache haben. Die thermometrisch bestimmte Umwandlungstemperatur hat daher grössere Ansprüche als den, dem atmosphärischen Druck entsprechenden Wert angenommen zu werden. In den folgenden Tabellen werden alle erhaltenen Zahlen und die daraus berechneten Werte von $\frac{dT}{dp}$ zusammengestellt. In Tabelle 1 befinden sich die Zahlen,

welche mit dem Manokryometer allein erhalten wurden, unter Angabe des gebrauchten Apparats, der Umwandlungstemperatur, und des entsprechenden Druckes, für die obere, sowie für die untere Grenze.

Tabelle 1.

Apparat	Temp.	Druck	Temp.	Druck	$\frac{dT}{dp}$
Nr. 1.	22·57°	11·76 Atm.	22·385°	1 Atm.	0·0172°
	22·57°	11·54 „	22·385°	1 „	0·0175°
Nr. 2.	22·57°	11·62 „	22·39°	1 „	0·0169°
	22·57°	11·13 „	21·39°	1 „	0·0177°
Nr. 3.	4·45°	15·64 „	4·245° B	3 „	0·0162°
	4·45°	15·64 „	4·217° B	1 „	0·0164°

Die zweite Tabelle enthält die Zahlen, welche erhalten werden, wenn als untere Grenze die thermometrische Bestimmung zu Grunde gelegt wird. Dabei bleiben für die obere Grenze die nämlichen Zahlen von Tabelle 1.

Tabelle 2.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	$\frac{dT}{dt}$
22·57°	11·75 Atm.	22·4°	1 Atm.	0·0158°
22·57°	11·54 „	22·4°	1 „	0·0161°
22·57°	11·62 „	22·4°	1 „	0·0160°
22·57°	11·13 „	22·4°	1 „	0·0168°

Die Werte von $\frac{dT}{dp}$ in der zweiten Tabelle sind etwas kleiner, wie die entsprechenden der ersten, stimmen aber mit den Werten von $\frac{dT}{dp}$, welche aus den Versuchen mit Manokryometer Nr. 3 erhalten worden sind, vollständig überein.

Bei einer Wahl des Wertes $\frac{dT}{dp}$ aus den beiden Tabellen wäre die Thatsache in Betracht zu ziehen, dass eine Messung, bei welcher die Bestimmungen an der oberen und unteren Grenze in gleicher Weise ausgeführt worden sind, a priori Anspruch auf grössere Zuverlässigkeit hat, wie eine Messung, wo dies nicht der Fall gewesen ist. Es soll aber erwähnt werden, dass die Bestimmung der Umwandlungstemperatur unter atmosphärischem Druck im Manokryometer nicht genau dieselbe ist, wie die Bestimmung unter höherem Druck. Im ersten Fall bleibt der Druck bei einer Änderung der Lage des Quecksilbermeniskus konstant, während im zweiten Falle jede derartige Bewegung eine entsprechende Verminderung, bezw. Erhöhung des im Apparat herrschenden

Druckes hervorruft. Aus der Thatsache, dass die thermometrische Bestimmung den Umwandlungspunkt der unteren Grenze sehr genau fixieren lässt, dürfte Tabelle 2 einen der Wahrheit näher stehenden Wert von $\frac{dT}{dp}$ ergeben wie Tabelle 1. Es wäre wünschenswert, die Bestimmung der Umwandlungstemperatur unter höherem Druck auch auf thermometrischem Wege auszuführen, dazu aber wäre ein sehr grosser Aufwand an Apparaten nötig.

Indem man den Mittelwert für $\frac{dT}{dp}$ aus Tabelle 2 annimmt, so ergiebt sich für die experimentell gefundene Erhöhung der Bildungstemperatur von Tachhydrit durch eine Druckzunahme von einer Atmosphäre den Wert:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0162^0.$$

b. Indirekte Bestimmung des Wertes $\frac{dT}{dp}$.

Die indirekte Bestimmung gründet sich auf die Gültigkeit der Thomson-Clausiusschen Formel für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck auch für die Änderung eines Umwandlungspunktes mit dem Druck. In verschiedenen einfachen Fällen ist die Gültigkeit dieser Formel für den Fall eines Umwandlungspunktes schon bewiesen worden. In dem vorliegenden Falle ist in der Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1033{\cdot}3\, T(v_2 - v_1)}{42500 \,.\, r},$$

$\frac{dT}{dp}$ die Änderung der Umwandlungstemperatur pro Atmosphäre Druckzunahme.

T die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes.

v_2 das spezifische Volum des bei höherer Temperatur stabilen Systems, also Tachhydrit neben gesättigter Lösung.

v_1 das spezifische Volum des bei niedriger Temperatur stabilen Systems, also Gemisch der einfachen Hydrate.

r die mit der Umwandlung verbundene Wärmetönung.

Bevor man aber diese Gleichung auf die Tachhydritbildung anwenden kann, muss die Reaktionsgleichung bekannt sein. Letztere ist schon von Kenrick bestimmt worden; da aber diese Gleichung bei der Einsetzung der Werte für v_1, v_2 und T in der obigen Formel zu Grunde liegt, habe ich die diesbezüglichen Versuche wiederholt. Die von Kenrick aufgestellte Gleichung lautet:

$$MgCl_2 . 6 H_2O + 1{\cdot}188\, CaCl_2 . 6 H_2O \rightleftarrows 0{\cdot}252\, CaCl_2\, 2 MgCl_2$$
$$12 H_2O + 0{\cdot}101\; (100\, H_2O\, 9{\cdot}27\, CaCl_2\, 4{\cdot}92\, MgCl_2),$$

wonach die gesättigte Lösung 30·54 % Chlor und 11·24 % Calcium enthält. Zwei von mir ausgeführte Bestimmungen ergaben 30·53 %, resp. 30·44 % Chlor und 11·46 %, resp. 11·36 % Calcium, was eine genügende Übereinstimmung mit den von dieser Gleichung verlangten Werten aufweist.

Bei der Anwendung der thermodynamischen Formel habe ich sodann die obige Gleichung zu Grunde gelegt. Da ferner meine Bestimmungen der Umwandlungstemperatur gleich 22·4° erst nach Anfang der Versuche in diesem Teile der Arbeit ausgeführt wurden, wobei die von Kenrick bestimmte Temperatur von 22° als richtig angenommen wurde, so beziehen sich alle mitzuteilenden Versuche auf 22°.

Nach der thermodynamischen Gleichung handelt es sich nun um die Bestimmung der Werte $(v_2 - v_1)$ und r. Die Volumänderung habe ich auf direkte und indirekte Weise bestimmt, die Wärmeänderung nur auf indirektem Wege.

Bestimmung der Volumänderung.

A. Direkte Methode.

Auf direktem Wege liess sich die Volumänderung durch einen Dilatometerversuch bestimmen. Nachdem man das Dilatometer genau kalibriert hatte, wurde ein inniges Gemisch von Magnesium- und Calciumchloridhexahydrat hineingebracht; die Menge des Gemisches ergab sich aus der Differenz des Gewichts vom Apparat vor und nach der Einführung des Salzes. Das Dilatometer wurde dann am unteren Ende zugeschmolzen und unter Petroleum evakuiert. Dann stellte man es in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 22° reguliert wurde, auf und liess es so lange stehen, bis das Niveau des Petroleums konstant geworden war. Nun wurde das Bad auf 25° erwärmt, um die Umwandlung sich vollziehen zu lassen, und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Unveränderlichkeit der Lage des Flüssigkeitsniveaus die vollständige Umwandlung erkennen liess. Darauf wurde die Temperatur auf 23° erniedrigt und wieder so lange gehalten, bis Niveaukonstanz eingetreten war. Schliesslich kühlte man wieder auf die ursprüngliche Temperatur von 22° und las die Höhe des Petroleums in der Kapillare ab, bevor irgend welche Zurückwandlung des gebildeten Tachhydrits stattgefunden hatte. Die so erhaltene Niveaudifferenz bei 22° giebt die mit der Umwandlung verbundene Volumänderung. Das Verhalten des Dilatometers lässt sich aus folgenden Zahlen ersehen:

Zeit		Temperatur	Stand des Petroleums
Am 1.	Tage	22°	107·4
2., 3.	„	22°	109·5 Niveau konstant
4.	„	25°	415·5
5.	„	25°	417·5
6, 7.	„	25°	418·2 Niveau konstant
8., 9.	„	23°	405·2 „ „
10.	„	22°	399

Die Volumzunahme entsprechend dem Niveauunterschiede (399—107·4) beträgt 0·40285 ccm, welche durch die nach Gleichung:

$$MgCl_2 \,.\, 6\,H_2O + 1{\cdot}188\ CaCl_2 . 6\,H_2O \rightleftarrows 0{\cdot}252\ CaCl_2\ 2\,MgCl_2\ 12\,H_2O + 0{\cdot}101\ (100\,H_2O\ 9{\cdot}27\ CaCl_2\ 4{\cdot}92\ MgCl_2)$$

stattfindende Umwandlung hervorgerufen wird.

Das Gewicht des eingeführten Salzgemisches betrug 8·78 g; die Analyse desselben ergab 33·05 % Chlor und 9·65 % Calcium. Daraus lässt sich das im Dilatometer vor der Umwandlung befindliche System zu 4·635 g $CaCl_2 . 6\,H_2O$, 4·004 g $MgCl_2 . 6\,H_2O$ und 0·141 g Wasser berechnen. Das überschüssige Wasser bildet aber gesättigte Lösung und vermindert auf diese Weise die effektive Menge des Hydratgemisches. Letztere ergiebt sich aus der Gleichung:

$$0{\cdot}019685\ MgCl_2 . 6\,H_2O + 0{\cdot}021164\ CaCl_2 . 6\,H_2O + 0{\cdot}007833\ H_2O = x\,(MgCl_2 . 6\,H_2O + 1{\cdot}188\ CaCl_2 . 6\,H_2O) + y\ MgCl_2 . 6\,H_2O + z\ (100\,H_2O\ 9{\cdot}27\ CaCl_2\ 4{\cdot}92\ MgCl_2),$$

wo x die Menge des effektiven Hydratgemisches,
y das überschüssige Magnesiumchlorid,
und z die ursprünglich vorhandene gesättigte Lösung, alle in Grammformelgewichten ausgedrückt, sind.

Die Lösung dieser Gleichung giebt für die effektive Salzmenge 6·352 g; diese hat die gefundene Volumvergrösserung 0·40285 ccm verursacht. Auf 1 g bezogen, beträgt die mit der Umwandlung verbundene Volumzunahme $\frac{0{\cdot}40285}{6{\cdot}352} = 0{\cdot}06342$ ccm, welche Zahl den Wert von $(v_2 - v_1)$ in der thermodynamischen Gleichung angiebt.

B. Indirekte Methode.

Man gelangt zu einem Werte für die gesuchte Volumänderung, indem man die spezifischen Volume, resp. spezifischen Gewichte aller an der Reaktion beteiligten Körper, sowie das Verhältnis, in welchem sie aufeinander wirken, kennt. Von den in Frage kommenden Körpern, $CaCl_2 . 6\,H_2O$, $MgCl_2 . 6\,H_2O$, $CaCl_2 . 2\,MgCl_2 . 12\,H_2O$, und gesättigte Lö-

sung ($100 H_2O$ 9·27 $CaCl_2$ 4·92 $MgCl_2$), sind die Dichten der beiden ersten schon mehrere Male bestimmt worden; die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte sind aber voneinander so verschieden, dass die in der Litteratur vorhandenen Angaben für meinen Zweck nicht brauchbar waren. Bei meiner Untersuchung der Dichte dieser Körper habe ich jedoch Werte erhalten, welche untereinander eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Im Folgenden wird für jeden der genannten Körper die Bestimmungsmethode, sowie die Resultate derselben angeführt.

a. Dichte von Calciumchloridhexahydrat.

Die Litteraturangaben befinden sich in Clarks Constants of Nature zusammengestellt; sie sind folgende: 1·681 Playfair und Joule[1], 1·635 Filhol[2], 1·612 (10°) Kopp[3], 1·701 (17·1°) Favre und Valson[4], 1·654 Schröder[5]. Die Grösse der Unterschiede zwischen dem grössten und kleinsten Werte beträgt somit fast eine Einheit der ersten Dezimalstelle. Die Erklärung dieser Abweichungen ist wohl in der Schwierigkeit zu suchen, mit welcher die Herstellung eines homogenen Hydrats von der genauen Zusammensetzung $CaCl_2 . 6 H_2O$ verbunden ist, ferner durch das Vorhandensein eingeschlossener Luftblasen in den untersuchten Krystallen. Bei dem von mir benutzten Verfahren habe ich dem überschüssigen Wasser Rechnung getragen und die letzt genannte Fehlerquelle vollständig vermieden. Denn wenn man ein Hydrat von der Zusammensetzung $CaCl_2 . 6 + x H_2O$ vor sich hat, so besteht dasselbe aus einer Menge des reinen Hydrats $CaCl_2 . 6 H_2O$ in Berührung mit einer bei der obwaltenden Temperatur gesättigten Lösung desselben. Wenn man nun die genaue Zusammensetzung und Dichte des Komplexes, sowie die Zusammensetzung und Dichte der bei der Untersuchungstemperatur gesättigten Lösung bestimmt, so lässt sich aus diesen Daten die Dichte des normalen Hydrats berechnen. Zuerst wurde dann die Zusammensetzung und Dichte der bei 22° gesättigten Lösung von $CaCl_2 . 6 H_2O$ möglichst genau bestimmt. Die Löslichkeitsversuche wurden in einem grösseren Rohr, welches mit einem Schraubenrührer versehen war, ausgeführt. Letzterer konnte mittels einer Raabeschen Turbine in schnelle Umdrehung gesetzt werden.

Nachdem Sättigung eingetreten war, wurde mittels der von Meyerhoffer und Saunders[6] beschriebenen Pipette ein Teil der Lösung

[1] Memoirs of the Chemical Society **2**, 401.
[2] Ann Chim. Phys. (3) **21**, 415.
[3] Jahresbericht **8**, 44.
[4] Compt. rend. **77**, 570.
[5] Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
[6] Diese Zeitschr. **28**, 466 (1899).

durch die angebrachte Filtriervorrichtung aufgesaugt. Diese Pipette hatte einen Inhalt von ca. 5 ccm, war unten mit einem Hahn, oben mit geteilter Kapillare versehen. Nachdem man bei gefüllter Pipette den unteren Hahn geschlossen hatte, wurde die Pipette wieder in ein Luftbad von 22° gebracht, bis der höchste Niveaustand erreicht war. Auf diese Weise wurde die bei früheren Bestimmungen störende Wirkung einer Temperaturänderung während der Pipettierung vermieden. Nach Bestimmung der Dichte wurde der Inhalt der Pipette sorgfältig entfernt und durch Chlortitration analysiert. Folgende Tabelle giebt die auf diese Weise erhaltenen Resultate, wobei die Zusammensetzung der gesättigten Lösung in Molekülen Wasser auf ein Molekül Salz ausgedrückt wird, und die Dichte auf den luftleeren Raum reduziert ist.

Temperatur	Rührzeit	Zusammensetzung der Lösung	Dichte
22°	15 Stunden	$CaCl_2$ 8·013 H_2O	1·4329
22°	20 „	„ 8·028 „	1·4327
22°	8 „	„ 8·02 „	1·4328

Als Mittel dieser übereinstimmenden Werte erhält man für die Zusammensetzung der Lösung $CaCl_2 . 8{\cdot}02\, H_2O$ mit der Dichte 1·4328.

Die Bestimmung der Dichte des feuchten Hydrats geschah unter Benutzung einer Pyknometerflasche. Etwa 60 g des reinen Chlorids wurden durch Erwärmen auf etwa 35° geschmolzen und der grösste Teil der klaren Schmelze vorsichtig in das Pyknometer hineingegossen. Im letzteren befand sich eine Schicht Petroleum, dessen Gewicht bekannt war. Der übrige Teil des geschmolzenen Chlorids gelangte gleichzeitig in ein Wägefläschchen und diente zur Analyse. Bei der Abkühlung und nachfolgender Krystallisation des Inhalts des Pyknometers wurde auf diese Weise jede Berührung mit der Luft ausgeschlossen, und infolgedessen war das untersuchte Salz luftfrei. Nach Wägung des Pyknometers wurde dasselbe mit Petroleum angefüllt und in einem Wasserbad von 22° aufgehängt; als genügende Zeit zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen der festen und flüssigen Phase verflossen war, wurde das Petroleum auf die Marke gebracht, und der Apparat nebst Inhalt nach Abkühlung gewogen. Das Pyknometer wurde dann nochmals mehrere Stunden im Wasserbad gelassen, wieder adjustiert und gewogen. Bei der Berechnung habe ich immer das mittlere Gewicht dieser beiden Wägungen genommen. Bei keinem Versuch betrug der Unterschied zwischen den beiden einzelnen mehr wie 2—3 mg. Das zu den Dichtemessungen gebrauchte Petroleum wurde durch zweimalige Destillation des gewöhnlichen Petroleums unter Auffangen des über 160° siedenden Teiles erhalten. Es hatte also bei gewöhnlicher

Temperatur einen sehr kleinen Dampfdruck, so dass beim Operieren keine Störungen aus diesem Grunde eintreten konnten. Die Dichte des Petroleums wurde mehrere Male während der Untersuchung bestimmt. Auf die oben beschriebene Weise habe ich drei unabhängige Versuche ausgeführt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind; die Dichte bezieht sich wie bei allen mitzuteilenden Werten auf den luftleeren Raum.

Versuchsnummer	Angewandte Salzmenge	Zusammensetzung des Salzes	Dichte
1.	36·3215 g	$CaCl_2$ 6·122 H_2O	1·6948
2.	60·5377 g	„ 6·122 „	1·6941
3.	61·9538 g	„ 6·117 „	1·6959

Indem die Formel $CaCl_2.8{\cdot}02\,H_2O$ für die Zusammensetzung und 1·4328 für die Dichte der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung zu Grunde gelegt wird, lässt sich aus jedem dieser Versuche ein Wert für die Dichte des normalen Hydrats berechnen.

Versuch 1. Nach der Gleichung:

$$\frac{x}{219} + \frac{36{\cdot}3215 - x}{255{\cdot}35} = \frac{36{\cdot}3215}{221{\cdot}2},$$

wo x die Hydratmenge, $36{\cdot}3215 - x$ infolgedessen die Lösungsmenge, 219, 255·35 und 221·2 resp. die Formelgewichte entsprechend dem normalen Hydrat, der gesättigten Lösung und dem Komplex sind, beträgt die vorhandene Menge von $CaCl_2.6\,H_2O$ 33·7838 g und die der Lösung $CaCl_2.8{\cdot}02\,H_2O$ 2·5377 g.

Wird nun die Dichte des Hydrats mit y bezeichnet, so ergiebt sich dieselbe aus der Gleichung:

$$\frac{33{\cdot}7838}{y} + \frac{2{\cdot}5377}{1{\cdot}4328} = \frac{36{\cdot}3215}{1{\cdot}6948},$$

wo 1·4328 und 1·6948 resp. die Dichten der Lösung und des Komplexes sind. Danach beträgt die Dichte von $CaCl_2.6\,H_2O$ 1·7185. Auf ähnliche Weise erhält man für das normale Hydrat aus dem zweiten Versuch 1·7176 und aus dem dritten 1·7185. Die drei so erhaltenen Werte sind, wie aus der vorangehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, grösser als alle, welche bis jetzt angegeben worden sind. Sie zeigen unter sich eine sehr gute Übereinstimmung, da der Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Wert kaum eine Einheit der dritten Dezimalstelle beträgt. Ich habe zwar bei den Bestimmungen grosse Mengen von Salz angewandt; die Hauptsache war aber möglichst grosse Genauigkeit. Als Mittelwert wird für die Dichte des Calciumchloridhexahydrats 1·7182 angenommen.

b. Dichte von Magnesiumchloridhexahydrat.

Die in der Litteratur vorhandenen Angaben sind: 1·562 Playfair und Joule[1]) und 1·558 Filhol[2]). Die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist ja nicht gross; da es aber wahrscheinlich schien, dass wegen der Schwierigkeit der Herstellung eines homogenen Hydrats von der genauen Zusammensetzung $MgCl_2.6\,H_2O$ dieselben zu klein sind, so habe ich eine Messung der Dichte dieses Hydrats auch vorgenommen. Die gebrauchte Methode war die bei der Bestimmung von Calciumchlorid beschriebene, d. h. die Dichte eines Hydrats von der Zusammensetzung $MgCl_2.6 + x\,H_2O$ wurde im Pyknometer ermittelt, und unter Benutzung der Löslichkeit des Salzhydrats bei der Versuchstemperatur, sowie der Dichte der gesättigten Lösung, wurde die Dichte von $MgCl_2.6\,H_2O$ daraus berechnet.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit des reinen Magnesiumchlorids bei 22° erhielt ich Resultate, welche nicht im Einklang mit denen anderer Beobachter bei nahe liegenden Temperaturen sind. Das Mittel meiner Bestimmungen lässt sich durch die Formel $MgCl_2.9{\cdot}635\,H_2O$ ausdrücken, während Kenrick[3]) bei 16·7° $MgCl_2.9{\cdot}52\,H_2O$, Löwenherz[4]) bei 25·0° $MgCl_2.9{\cdot}26\,H_2O$ und Claessen[5]) bei 25° $MgCl_2.9{\cdot}15\,H_2O$ fanden.

Die letzten Werte sind nach meinen Erfahrungen alle etwa 2 bis 4% zu reich an $MgCl_2$; diese Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass die meisten Magnesiumchloridpräparate calciumchloridhaltig sind. Bei der Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung mit einem solchen Präparat geht das ganze in der angewandten Menge vorhandene Calciumchlorid in Lösung und erhöht auf diese Weise beträchtlich den Chlorgehalt der letzteren. Spätere von Meyerhoffer bei anderen Temperaturen mit reinem Salz ausgeführte Bestimmungen haben diesen Schluss bestätigt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate für die bei 22° gesättigte Lösung.

Dauer des Rührens	Zusammensetzung der Lösung	Dichte
10 Stunden	$MgCl_2$ 9·635 H_2O	1·3345
20 „	„ 9·66 „	1·3349
8 „	„ 9·61 „	1·3348
12 „	„ 9·635 „	1·3349

Fernere Bestimmungen der Dichte mit einer etwas abgeänderten Form von Pipette ergaben 1·3346 und 1·3347. Als Mittelwerte erhält

[1]) Mem. of the Chem. Soc. **2**, 401. [2]) Ann. Chim. Phys. **1**, 128. [3]) Loc. cit.
[4]) Diese Zeitschr. **13**, 479 (1894). [5]) Landolt und Börnstein 1894, 242.

man für die Zusammensetzung und Dichte der gesättigten Lösung $MgCl_2$. 9·635 H_2O und 1·3348.

Bei den darauffolgenden Messungen der Dichte des Komplexes $MgCl_2.6\,H_2O + x\,H_2O$ wurde zuerst genau wie beim Calciumchlorid verfahren. Die Resultate waren aber wenig übereinstimmend; es stellte sich heraus, dass das geschmolzene Chlorid bei der Einführung in die Pyknometerflasche Luft mit sich genommen hatte, und weil die Masse an der Oberfläche sofort fest wurde, konnten sich die Luftblasen nicht mehr losreissen. Beim späteren Auflösen des Chlorids sah man dann die Luft in Form kleiner Blasen durch die Flüssigkeit aufsteigen. Es musste also eine Änderung in der Ausführung der Versuche gemacht werden. Vor dem Einbringen des geschmolzenen Salzes wurde dann das leere Pyknometer auf 120° im Ölbade erwärmt; nach Einführung des Chlorids wurde das Pyknometer sofort geschlossen, aus dem Ölbad entfernt und nach Abkühlung gewogen. Man liess dasselbe einige Zeit stehen, bis das im oberen Teil kondensierte Wasser zurückdestilliert war, worauf eine Menge Petroleum in den Apparat hineingebracht wurde; durch Erwärmen des Pyknometers im Ölbad auf 125° wurde dann das Chlorid unter dem Petroleum wieder geschmolzen. Auf diese Weise konnte die Luft von dem untersuchten Salze vollständig entfernt werden, und das beim Abkühlen stattfindende Krystallisieren der Schmelze erfolgte unter Luftabschluss. Es soll erwähnt werden, dass beim scheinbaren Schmelzen des Magnesiumchlorids bei 117° das Hexahydrat eine Umwandlung erfährt, indem es unter Bildung des Tetrahydrats und einer Lösung von der Zusammensetzung $MgCl_2.6·18\,H_2O$[1]) zersetzt wird. Beim Schmelzen erhält man also keine klare Lösung, falls weniger Wasser vorhanden ist, wie es der Zusammensetzung $MgCl_2.6·18\,H_2O$ entspricht. Um etwaige Störungen durch das Ausscheiden des Tetrahydrats zu vermeiden, habe ich, mit einer Ausnahme, wasserreichere Komplexe untersucht. Die erhaltenen Resultate mit einigen Angaben betreffs der Ausführung werden unten angeführt.

Versuchsnummer	Menge des Salzes	Zusammensetzung des Salzes	Dichte
1.	17·3259 g	$MgCl_2$ 6·382 H_2O	1·5516
2.	38·8231	„ 6·406 „	1·5456
3.	31·3273	„ 6·311 „	1·5574
4.	42·1844	„ 6·011 „	1·5878
5.	23·8589	„ 6·672 „	1·521

Bei Versuchen 3 und 4 wurde als Füllflüssigkeit statt Petroleum reines Nitrobenzol benutzt. Im letzten Versuch wurde schliesslich das

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch. 1897, 69.

untersuchte Salz nicht zum Schmelzen gebracht, sondern das fein gepulverte Salz wurde direkt in das Pyknometer unter Petroleum hineingebracht und letzteres im Vakuumexsikkator aufgestellt. Man machte dann den Exsikkator luftleer, öffnete wieder nach kurzer Zeit und schüttelte das Salz tüchtig um. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen gelang es schliesslich, fast alle Luft hinauszutreiben.

Unter Berücksichtigung der erhaltenen Werte für die bei der Versuchstemperatur gesättigte Lösung ergiebt sich aus Versuch 1 die Dichte y des normalen Hydrats mittels der Gleichungen:

$$\frac{x}{203{\cdot}4} + \frac{17{\cdot}3259 - x}{268{\cdot}8} = \frac{17{\cdot}3259}{210{\cdot}2} \quad (x = \text{Menge von } MgCl_2.6\,H_2O),$$

$$\frac{15{\cdot}0222}{y} + \frac{2{\cdot}3037}{1{\cdot}3348} = \frac{17{\cdot}3259}{1{\cdot}5516} \text{ zu } 1{\cdot}5914.$$

Auf ähnliche Weise erhält man aus den anderen Versuchen in der angegebenen Ordnung 1·5909, 1·5903, 1·59 und 1·5875, Werte, welche miteinander sehr gut übereinstimmen. Der letzte Wert, welcher mit ungeschmolzenem Salz erhalten wurde, steht den anderen sehr nahe, da aber das Chlorid möglicherweise noch ein wenig Luft enthielt, so habe ich diese Zahl beim Nehmen des Mittelwertes ausser Betracht gelassen. Das Ausscheiden von Magnesiumchloridtetrahydrat beim Schmelzen im vierten Versuch, wobei ein Salz von der Zusammensetzung $MgCl_2.6{\cdot}011\,H_2O$ zur Anwendung kam, scheint keinen merkbaren Einfluss auf das Resultat zu haben. Dies ist erklärlich, weil unter geeigneten Bedingungen beim Abkühlen das Tetrahydrat Wasser aufnimmt und in das Hexahydrat übergeht. Als Mittelwert aus den vier ersten Bestimmungen erhält man für die Dichte von Magnesiumchloridhexahydrat 1·5907.

c. Dichte der gesättigten Lösung ($100\,H_2O\;9{\cdot}27\,CaCl_2\;4{\cdot}92\,MgCl_2$).

Die Ermittelung dieses Wertes fand genau wie bei den einfachen Lösungen von Magnesium- und Calciumchlorid statt. Um zu prüfen, ob die erhaltene Lösung gesättigt war, wurde der Gehalt an Chlor bestimmt. Mit Angabe der Rührzeit und des Chlorgehalts sind die erhaltenen Zahlen unten zusammengestellt.

Versuchsnummer	Rührzeit	Chlorgehalt (ber. 30·54%)	Dichte
1.	18 Stunden	30·53%	1·4485[1])
2.	16 „	30·4%	1·4465

[1]) Versuche 1 und 2 wurden unter Benutzung einer etwas früheren Form der Pipette ausgeführt, mit welcher die erreichbare Genauigkeit nicht so gross war; dadurch erklären sich die etwas grösseren Abweichungen vom Mittelwert.



Versuchsnummer	Rührzeit	Chlorgehalt (ber. 30·54%)	Dichte
3.	24 Stunden	—	1·4478
4.	12 „	30·44%	1·4475
5.	16 „	30·53%	1·4482

Der Mittelwert beträgt 1·4477.

d. Dichte von Tachhydrit.

Die genaue Bestimmung der Dichte des Doppelsalzes ist nicht so einfach wie die der anderen in Frage kommenden Phasen. Das Doppelsalz kann zu diesem Zweck nicht geschmolzen werden. Die Lösung, aus welcher das Doppelsalz etwas über der Bildungstemperatur auskrystallisiert, enthält circa ein Molekül $MgCl_2$ auf zwei Moleküle $CaCl_2$, während im Salze selbst das umgekehrte Verhältnis herrscht. Eine kleine Menge eingeschlossener Mutterlauge kann daher eine bedeutende Änderung in der Zusammensetzung des Salzes hervorrufen. Zur Messung der Dichte der Tachhydritkrystalle habe ich mich der Schwimmmethode bedient, wobei ein Gemisch von Benzol und Bromoform zur Anwendung kam. Bei der Ausführung dieser Versuche hat die bei den Dichtebestimmungen der gesättigten Lösungen gebrauchte Pipette guten Dienst geleistet. Beim Eintauchen der Pipette nämlich steigt die Flüssigkeit von selbst bis in die Kapillare, ohne dass man, wie beim Gebrauch des Ostwaldschen Pyknometers, zu saugen braucht. Ferner stellt sich die der Untersuchungstemperatur entsprechende Höhe des Flüssigkeitsniveaus gleich ein, weil die Pipette während des Füllens im Bade selbst steht. Bei jeder einzelnen Bestimmung wurde ein gut ausgebildeter Krystall unter der Flüssigkeit zertrümmert und die Dichte der schwersten Teilchen als massgebend angenommen. Folgende Werte erhielt ich auf diese Weise — 1·6659, 1·6634, 1·6656, 1·6665, 1·6683, 1·6642, 1·6649 und 1·6652 — im Mittel 1·6655.

Die Analyse des benutzten Tachhydrits ergab nun folgendes; die theoretischen Werte sind dabei hinzugefügt.

	Ca	*Mg*	*Cl*	H_2O
Gef.	8·58%	(8·47%)	39·9 %	(43·05%)
Ber.	7·73%	9·42%	41·14%	41·71%

Das Salz enthielt also Überschuss an Wasser und an Calcium, entsprechend der Einschliessung von etwas Mutterlauge beim Krystallisieren des Salzes. Wenn man betrachtet, dass das im Überschuss vorhandene Wasser die Bildung von $CaCl_2 . 6\,H_2O$ und $MgCl_2 . 6\,H_2O$ aus dem Tachhydrit zur Folge haben wird, so lässt sich die Zusammensetzung der Krystalle aus obiger Analyse berechnen. Auf 100 g Salz kommen dann 84·28 g Tachhydrit, 11·33 g $CaCl_2 . 6\,H_2O$ und 4·39 g $MgCl_2 . 6\,H_2O$. Die

Dichte der einfachen Salze sowie des Komplexes ist bekannt; die des normalen Tachhydrits folgt dann aus der Gleichung:

$$\frac{100}{1{\cdot}6655} = \frac{84{\cdot}28}{x} + \frac{11{\cdot}33}{1{\cdot}7182} + \frac{4{\cdot}39}{1{\cdot}5907} \text{ zu } 1{\cdot}6627\,[1]).$$

Damit ist die Dichte aller an der Umwandlung beteiligten Phasen bestimmt worden, und da die Reaktionsgleichung auch bekannt ist, kann die dabei auftretende Volumänderung berechnet werden. Die Volume der auf der linken und rechten Seite der Gleichung:

$$MgCl_2.6\,H_2O + 1{\cdot}188\,CaCl_2.6\,H_2O \rightleftarrows 0{\cdot}252\,CaCl_2\,2\,MgCl_2.$$
$$12\,H_2O + 0{\cdot}101\,(100\,H_2O\,9{\cdot}27\,CaCl_2\,4{\cdot}92\,MgCl_2)$$

stehenden Systeme sind:

$$v_1 = \frac{203{\cdot}4}{1{\cdot}5907} + 1{\cdot}188\,\frac{219}{1{\cdot}7182} = 279{\cdot}29 \text{ ccm},$$

$$v_2 = 0{\cdot}252\,\frac{517{\cdot}8}{1{\cdot}6627} + 0{\cdot}101\,\frac{3298{\cdot}3}{1{\cdot}4477} = 308{\cdot}47 \text{ ccm}.$$

Die Volumänderung $(v_2 - v_1)$ beträgt somit 29·31 ccm oder auf ein Gramm bezogen $\frac{29{\cdot}31}{463{\cdot}55} = 0{\cdot}06323$ ccm.

Dieser Wert zeigt eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dem unmittelbar gefundenen 0·06342.

Indem das Mittel beider genommen wird, ergiebt sich für die Volumvergrösserung bei der Tachhydritbildung pro Gramm Substanz 0·06333 ccm.

Bestimmung der Wärmetönung.

Die bei der Tachhydritbildung absorbierte Wärme lässt sich nicht gut auf direktem Wege bestimmen. Indirekt kann aber diese Wärmemenge durch Messung der Lösungswärme des auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Gemisches einerseits, andererseits der Wärme, welche bei der Lösung des auf der rechten Seite stehenden Systems erzeugt wird, bestimmt werden.

Die Lösungswärme von Calcium- und Magnesiumchloridhexahydrat ist schon von Julius Thomsen bestimmt worden; um unabhängig von den Resultaten anderer Beobachter zu sein, habe ich sie wieder bestimmt und eine später zu erwähnende Korrektion an den Thomsenschen Resultaten angebracht.

Bei der Ausführung der Versuche habe ich mich eines Nernst-

[1]) F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt S. 49, giebt 1·671 an.

Ostwaldschen Kalorimeters bedient; die Temperaturänderungen wurden auf einem Beckmannschen Thermometer abgelesen. Das zu untersuchende Material befand sich in einem dünnen Glasrohr, dessen Boden zu geeigneter Zeit mittels eines Glasstabs zertrümmert wurde. Die Endverdünnung bei allen Versuchen betrug etwa ein Molekül einfaches Salz auf 400 Moleküle Wasser. Die Versuchsresultate wurden nach der Formel:

$$Q = \frac{1}{s}(a + p)(t_2 - t_1) \text{ berechnet,}$$

worin Q die molekulare, bezw. formelentsprechende Lösungswärme (Verdünnungswärme),

s das Gewicht des gelösten Salzes als Bruchteil des Formelgewichts,

a die Wassermenge in der entstandenen Lösung,

p der Wasserwert des Kalorimeters nebst Thermometer u. s. w.,

$(t_2 - t_1)$ die korrigierte Temperaturänderung ist.

a. Lösungswärme von Calciumchloridhexahydrat.

Folgende Tabelle enthält die diesbezüglichen Resultate unter Angabe der Versuchstemperatur und der Zusammensetzung des benutzten Hydrats, sowie der Resultate von Thomsen.

Versuchsnummer	Temperatur	Zusammensetzung des Salzes	Q_1 Molekulare Lösungswärme
1	13·2°	$CaCl_2$ 6·189 H_2O	— 4089 Kal.
2	15·7°	„ 6·189 „	— 4055 „
3	19·3°	„ 6·07 „	— 4363 „
4	19·3°	„ 6·07 „	— 4326 „

Die Versuche 3 und 4 sind von Thomsen; wie man sieht, ist ein bedeutender Unterschied in der berechneten Lösungswärme vorhanden. Indem aber, wie bei den Dichtebestimmungen, der Komplex $CaCl_2.nH_2O$ als eine Menge von $CaCl_2.6H_2O$ neben gesättigter Lösung derselben angesehen wird, so lässt sich der oben berechnete Wert in zwei dementsprechende Teile zerlegen. Durch eine Bestimmung der Verdünnungswärme der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung, kann dann aus dem angegebenen Werte für den Komplex die Lösungswärme von $CaCl_2.6H_2O$ leicht berechnet werden. Wenn x der Bruchteil eines Moleküls $CaCl_2.6H_2O$ vorhanden in einem Formelgewicht des Komplexes $CaCl_2.nH_2O$ bedeutet, und die Zusammensetzung der gesättigten Lösung durch die Formel $CaCl_2.aH_2O$ ausgedrückt wird, so ergiebt sich x aus der Gleichung:

$$6x + (1 - x)a = n.$$

Danach ist der vorhandene Bruchteil eines Moleküls $CaCl_2.6H_2O$



gleich $\frac{a-n}{a-6}$ und der Bruchteil des Formelgewichts der gesättigten Lösung gleich $\frac{n-6}{a-6}$.

Wenn nun:

Q_1 die gefundene molekulare Lösungswärme des Komplexes $CaCl_2.nH_2O$,
Q_2 die molekulare Verdünnungswärme der Lösung $CaCl_2.aH_2O$, und
Q die molekulare Lösungswärme von $CaCl_2.6H_2O$ ist, so ergiebt sich letztere aus:

$$Q = \frac{a-6}{a-n}\left(Q_1 - \frac{n-6}{a-6}Q_2\right).$$

Die bei den Berechnungen gebrauchten Löslichkeiten sind durch Interpolation der Resultate von Roozeboom erhalten worden. Ebenso habe ich die entsprechenden Verdünnungswärmen interpoliert, und zwar aus folgenden Versuchszahlen:

Zusammensetzung der Lösung	Endverdünnung	Molekulare Verdünnungswärme	Beobachter
$CaCl_2$ 8·183 H_2O	200	+ 3214 Kal.	*van Deventer* und *van der Stadt*
„ 9·028 „	400	+ 2919 „	
„ 10 „	200	+ 2515 „	*Thomsen*

Wenn nun die angegebenen Werte für Q_1 und die interpolierten für Q_2 in obige Gleichung eingesetzt werden, so erhält man vier Werte für die gesuchte Lösungswärme. Folgende Tabelle enthält unter:

(a) Versuchsnummer entsprechend der ersten Tabelle,
(b) den Bruchteil eines Moleküls $CaCl_2.6H_2O$ im Formelgewicht des in der ersten Tabelle angegebenen Salzes,
(c) die Zusammensetzung der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung,
(d) die molekulare Verdünnungswärme der gesättigten Lösung (Q_2),
(e) die berechnete Lösungswärme von $CaCl_2.6H_2O$, (Q).

(a)	(b)	(c)		(d)	(e)
1	0·9394	$CaCl_2$ 9·12 H_2O	(13·2°)	+ 2891 Kal.	— 4539 Kal.
2	0·9335	„ 8·84 „	(15·7°)	+ 2990 „	— 4557 „
3	0·9706	„ 8·38 „	(19·3°)	+ 3150 „	— 4590 „
4	0·9696	„ 8·3 „	(19·9°)	+ 3175 „	— 4561 „

Die berechneten Werte für die molekulare Lösungswärme von $CaCl_2.6H_2O$ stimmen gut miteinander überein. Thomsen reduziert seine Bestimmungen auf die normalen Hydrate durch einfache Interpolation; besser erscheint es, die oben angegebene Zerlegung des Komplexes durchzuführen, wenn genaue Werte erhalten werden sollen. Als Mittelwert für die molekulare Lösungswärme erhält man — 4562 Kal.

b. Lösungswärme von Magnesiumchloridhexahydrat.

Die Versuchsresultate werden zuerst wie bei Calciumchlorid ohne Anbringung der Korrektion zusammengestellt unter Beifügung in 3 und 4 der Thomsenschen Resultate.

Versuchsnummer	Temperatur	Zusammensetzung des Salzes	Molekulare Lösungswärme Q_1
1	15·6°	$MgCl_2$ 6·227 H_2O	+ 3015 Kal.
2	14·7°	„ 6·222 „	+ 3024 „
3	19·5°	„ 6·11 „	+ 2982 „ [1])
4	19·5°	„ 6·11 „	+ 2909 „ [1])

Um der in diesen Komplexen vorhandenen gesättigten Lösung Rechnung zu tragen, sind die einzelnen Löslichkeiten aus den Zahlen $MgCl_2 . 9{\cdot}635\, H_2O$ bei 22° und $MgCl_2 . 10{\cdot}01\, H_2O$ bei 0° interpoliert worden. Die entsprechenden Verdünnungswärmen sind ebenfalls durch Interpolation aus nachstehenden Zahlen gewonnen.

Zusammensetzung der Lösung	Endverdünnung	Mol. Verdünnungswärme
$MgCl_2$ 9·84 H_2O	400	+ 3869 Kal.
„ 10 „	200	+ 3761 „ [1])

Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen und die berechneten Werte für die molekulare Lösungswärme des normalen Hydrats sind unten tabellarisch zusammengestellt. Die unter (a), (b), (c), (d) und (e) befindlichen Zahlen entsprechen genau denen in der Tabelle auf S. 56.

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1	0·9383	$MgCl_2$ 9·74 H_2O (15·6°)	+ 3945 Kal.	+ 2955 Kal.
2	0·941	„ 9·76 „ (14·7°)	+ 3930 „	+ 2967 „
3	0·9701	„ 9·675 „ (19·5°)	+ 3990 „	+ 2851 „
4	0·9701	„ 9·675 „ (19·5°)	+ 3990 „	+ 2876 „

Indem der Mittelwert genommen wird, beträgt die Lösungswärme von Magnesiumchloridhexahydrat + 2937 Kal.

c. Verdünnungswärme der Lösung ($100\, H_2O\; 9{\cdot}27\, CaCl_2\; 4{\cdot}92\, MgCl_2$).

Um Auskrystallisieren zu vermeiden, lag die Versuchstemperatur nicht weit unter der der Sättigung (22°). Dass die untersuchte Lösung wirklich gesättigt war, wurde durch Chlortitration bewiesen.

Versuch Nr. 1.

Angewandte Lösungsmenge	= 26·161 g
Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	= 831·82 „
Versuchstemperatur	= 18·7°
Temperaturerhöhung	= 0·7135°

Verdünnungswärme bezogen auf die Formel ($100\, H_2O\; 9{\cdot}27\, CaCl_2\; 4{\cdot}92\, MgCl_2$)

$$= + 831{\cdot}82 . 0{\cdot}7135 \cdot \frac{3298{\cdot}3}{26{\cdot}161} = + 74828 \text{ Kal.}$$

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.

Versuch Nr. 2.

Angewandte Lösungsmenge	= 25·994 g
Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	= 831·37 „
Versuchstemperatur	= 19°
Temperaturerhöhung	= 0·71°

Verdünnungswärme bezogen auf ($100\,H_2O\;9{\cdot}27\,CaCl_2\;4{\cdot}92\,MgCl_2$)

$$= +\,831{\cdot}37\,.\,0{\cdot}71\,\frac{3298{\cdot}3}{25{\cdot}994} = +\,74898 \text{ Kal.}$$

Der Mittelwert für die Verdünnungswärme der gesättigten Lösung beträgt somit + 74863 Kal.

d. Lösungswärme von Tachhydrit.

Die Folgen der Schwierigkeiten der Herstellung einer der Formel $CaCl_2.2\,MgCl_2.12\,H_2O$ genau entsprechenden Salzes treten wie bei der Messung der Dichte wieder hervor, in diesem Falle aber in erhöhtem Massstabe. Bei der Lösung von 15·077 g von demselben Präparat wie bei den Dichtebestimmungen zur Benutzung kam, wurden 493·90 Kal. entwickelt. Wenn der Tachhydrit als der theoretischen Formel entsprechend angenommen wird, so berechnet sich die molekulare Lösungswärme zu $493{\cdot}9\,\frac{15{\cdot}077}{517{\cdot}8} = 16964$ Kal. Man muss aber in Betracht ziehen, dass $CaCl_2.6\,H_2O$ und $MgCl_2.6\,H_2O$ durch Einwirkung des überschüssigen Wassers gebildet werden, wodurch ein anderes Resultat erhalten wird. Die in dem angewandten Tachhydrit berechneten Mengen der Komponenten sind folgende: unter jedem Komponent steht ferner die davon herrührende Wärmeänderung, wie sie aus den vorangehenden Bestimmungen berechnet wird.

	Komplex	$CaCl_2.6\,H_2O$	$MgCl_2.6\,H_2O$	Tachhydrit
Gewicht	15·077 g	1·708 g	0·662 g	12·707 g
Lösungswärme desselben	+ 493·9 Kal.	— 35·75 Kal	+ 9·66 Kal.	

Daraus folgt die molekulare Lösungswärme von $CaCl_2.2\,MgCl_2.12\,H_2O$ zu $(493{\cdot}9 + 35{\cdot}75 - 9{\cdot}66)\,\frac{517{\cdot}8}{12{\cdot}707} = 21190$ Kal.

Ein kleiner Überschuss an Wasser hat ersichtlich einen sehr grossen Einfluss auf die erhaltene Lösungswärme; infolgedessen habe ich bei den weiteren Bestimmungen zu einer indirekten Methode gegriffen. Diese bestand darin, dass man gewogene Mengen Calcium- und Magnesiumchlorid von bekannter Zusammensetzung in das Kalorimeterrohr hineinbrachte; letzteres wurde dann mit einem Gummipfropfen verschlossen und so lange auf 33° unter Umrühren erwärmt, bis die Tachhydritbildung vollständig war. Dann kühlte man auf 23·5° ab und liess das System unter wiederholtem Umrühren mehrere Stunden bei dieser Temperatur

stehen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die kalorimetrische Messung der Lösungswärme wurde dann bei 23·5° ausgeführt.

Bei der Einrichtung der Versuche wurde ferner dafür gesorgt, dass das Magnesiumchlorid im Überschuss vorhanden war; beim Überschuss an Calciumchlorid könnten nämlich Störungen eintreten, weil das Hexahydrat des letzteren schon bei 25° bei Gegenwart von Tachhydrit in das Tetrahydrat übergeht. Das im Kalorimeterrohr befindliche System bestand also aus Tachhydrit und $MgCl_2.6\,H_2O$ nebst deren bei 23·5° gesättigten Lösung. Die Zusammensetzung der bei 23·5° gesättigten Lösung ergiebt sich durch Interpolation aus den bei 22° und 28° ausgeführten Bestimmungen zu $100\,H_2O\;9{\cdot}16\,CaCl_2\;5{\cdot}03\,MgCl_2$. Um die Mengen der verschiedenen Phasen im untersuchten System zu berechnen, bedient man sich der Gleichung:

$$aCaCl_2.6\,H_2O + bMgCl_2.6\,H_2O + cH_2O = xCaCl_2.2\,MgCl_2.12\,H_2O + y\,(100\,H_2O\;9{\cdot}16\,CaCl_2\;5{\cdot}03\,MgCl_2) + zMgCl_2.6\,H_2O,$$

wo a, b und c aus der Menge und Zusammensetzung der in das Kalorimeterrohr hineingebrachten Salze bekannt sind. Bei der Berechnung der molekularen Lösungswärme von Tachhydrit aus den Versuchsdaten wird dann der vorhandenen Lösung und des überschüssigen Magnesiumchlorids Rechnung getragen. Für die Verdünnungswärme der ersten habe ich den Wert für die bei 22° gesättigte Lösung benutzt, von dem dieselbe sich kaum unterscheiden dürfte, da die Zusammensetzung sehr wenig verschieden ist.

Die Resultate von vier auf obige Weise ausgeführten Versuchen werden jetzt mitgeteilt.

Versuch 1.

Angewandt wurden 11·378 g $CaCl_2$ 6·272 H_2O
11·436 g $MgCl_2$ 6·194 H_2O.

Die entwickelte Wärmemenge, sowie die Mengen der entstandenen Phasen und die mit der gesättigten Lösung und $MgCl_2.6\,H_2O$ verbundenen Wärmemengen giebt folgende Zusammenstellung.

	Komplex	Gesättigte Lösung	$MgCl_2.6\,H_2O$	Tachhydrit
Gewichtsmenge	22·814 g	15·556 g	3·323 g	3·935 g
Wärmemenge	+ 581·8 Kal.	(+ 353·08) Kal.	(+ 47·98) Kal.	

Daraus erhält man für die molekulare Lösungswärme von Tachhydrit $(581{\cdot}28 - 353{\cdot}08 - 47{\cdot}98)\,\frac{517{\cdot}8}{3{\cdot}935} = 23712$ Kal.

Versuch 2.

Angewandt wurden 11·642 g $CaCl_2$ 6·272 H_2O
10·875 g $MgCl_2$ 6·194 H_2O.



Entsprechend Versuch 1 hat man hier folgende Zusammenstellung:

	Komplex	Gesättigte Lösung	$MgCl_2.6H_2O$	Tachhydrit
Gewichtsmenge	22·517 g	15·88 g	2·56 g	4·077 g
Wärmemenge	+ 578·55 Kal.	(+ 360·43) Kal.	(+ 36·96) Kal.	

Danach beträgt die molekulare Lösungswärme 23008 Kal.

Versuch 3.

Angewandt wurden 9·246 g $CaCl_2$ 6·205 H_2O
10·401 g $MgCl_2$ 6·205 H_2O.

Entsprechend Versuch 1 ergiebt sich hier folgende Zusammenstellung:

	Komplex	Gesättigte Lösung	$MgCl_2.6H_2O$	Tachhydrit
Gewichtsmenge	19·647 g	12·665 g	3·716 g	3·266 g
Wärmemenge	+ 493·61 Kal.	(+ 287·46) Kal.	(+ 53·66) Kal.	

Aus diesen Daten berechnet, erhält man für die molekulare Lösungswärme des Tachhydrits 24176 Kal.

Versuch 4.

Angewandt wurden 11·183 g $CaCl_2$ 6·205 H_2O
13·085 g $MgCl_2$ 6·228 H_2O.

Entsprechend Versuch 1 hat man folgende Zusammenstellung:

	Komplex	Gesättigte Lösung	$MgCl_2.6H_2O$	Tachhydrit
Gewichtsmenge	24·898 g	16·222 g	4·551 g	4·125 g
Wärmemenge	+ 619·56 Kal.	(+ 368·19) Kal.	(+ 65·71) Kal.	

Die daraus berechnete Lösungswärme beträgt + 23305 Kal.

Der Mittelwert dieser vier indirekten Messungen beträgt + 23550 Kal.

Bei diesen Messungen ist zwar die Tachhydritmenge nur etwa ein Sechstel der Gesamtmenge, und die entsprechende Wärmemenge wird als Differenz zweier grösseren Zahlen erhalten; nichtsdestoweniger ist die Übereinstimmung ganz gut. Bei dem direkten Versuch ergab sich eine kleinere Zahl 21190 Kal.; der Unterschied lässt sich schwer erklären. Bei der Berechnung der Wärmeänderung habe ich den Mittelwert der auf direktem und indirektem Wege erhaltenen Zahlen genommen und die molekulare Lösungswärme von Tachhydrit gleich + 22370 Kal. gesetzt.

Damit ist die Lösungswärme, bezw. Verdünnungswärme jeder an der Tachhydritbildung teilnehmenden Phase bekannt, und mittels der Reaktionsgleichung:

$$MgCl_2.6H_2O + 1{\cdot}188\,CaCl_2.6H_2O \rightleftarrows 0{\cdot}252\,CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$$
$$+ 0{\cdot}101\,(100H_2O\;9{\cdot}27\,CaCl_2\;4{\cdot}92\,MgCl_2)$$

kann die dabei absorbierte Wärme *r* berechnet werden.

Wenn q_1 und q_2 die Lösungswärme des auf der linken Seite der Gleichung stehenden Systems, so ist:

$q_1 = + 2937 + 1{\cdot}188\,(-4562) = -2482$ Kal.

$q_2 = 0{\cdot}252\,(+22370) + 0{\cdot}101\,(+74863) = +13198$ Kal.

und $b = q_2 - q_1 = +15680$ Kal.

Mit anderen Worten wird bei der Tachhydritbildung, bezogen auf obige Gleichung 15680 Kal. absorbiert. Bezogen auf ein Gramm Substanz beträgt die absorbierte Wärme $\frac{15680}{463{\cdot}57} = 33{\cdot}82$ Kal.

Berechnung des Wertes von $\frac{dT}{dp}$.

Wenn nun die erhaltenen Werte für die Volumänderung und Wärmeänderung pro Massenheit in der thermodynamischen Gleichung eingesetzt werden, so erhält man:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1033{\cdot}3\,.\,295\,.\,0{\cdot}0633}{42500\,.\,33{\cdot}82} = 0{\cdot}0135^0 \text{ pro Atmosphäre.}$$

Der auf diesem indirekten Wege mit Hilfe der Thomson-Clausiusschen Formel erhaltene Wert ist also etwas kleiner als der unmittelbar gemessene, welcher gleich $0{\cdot}0162^0$ gefunden wurde.

In Bezug auf die vorangehenden Bestimmungen lässt sich noch einiges bemerken. Von dem Einfluss der geringen Geschwindigkeit der Umwandlung für eine kleine Temperaturdifferenz und der Möglichkeit unvollständiger Sättigung auf die direkte Bestimmung von $\frac{dT}{dp}$ ist schon früher die Rede gewesen. Bei der indirekten Messung bringt das Doppelsalz allein etwas Unsicherheit in dieselbe, und diese hauptsächlich in Betreff seiner Lösungswärme.

Während die Bestimmung der die Umwandlung begleitende Wärmeänderung auf eine einzelne und diese eine indirekte Methode beruht, stützt sich die bestimmte Volumänderung auf zwei nach verschiedenen Methoden ausgeführten übereinstimmenden Messungen, von denen die eine eine direkte, die andere eine indirekte ist.

Die Anwendung[1]) der experimentellen Zahlen im zweiten Teile der Arbeit auf die thermodynamische Formel beruht gänzlich auf der vorangehenden Bestimmung der Reaktionsgleichung; eine Änderung dieser

---

[1]) Theoretisch darf die obige Formel zur Berechnung von $\frac{dT}{dp}$ nur angewandt werden, falls die Konzentration der gesättigten Lösung durch Temperaturänderung nicht beeinflusst wird.



würde eine entsprechende Änderung des berechneten Wertes von $\frac{dT}{dp}$ zur Folge haben, ganz unabhängig von den Dichte- und Lösungswärmebestimmungen. Es soll erwähnt werden, dass die angewandte Reaktionsgleichung nur für den Druck einer Atmosphäre und die Temperatur 22·0° Gültigkeit hat. Bei höherem Drucke ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze, welche sich im Gleichgewicht mit den festen Phasen befindet, infolgedessen auch die Reaktionsgleichung. Die Bestimmung der Volumänderung bei 22° und die Benutzung einer für diese Temperatur geltenden Gleichung statt für die später genau gemessene Umwandlungstemperatur 22·4° dürfte aber kaum eine merkbare Änderung in dem berechneten Werte von $\frac{dT}{dp}$ verursachen.

Fernerhin könnte man sich die Frage stellen, ob nicht eine Abhängigkeit des betreffenden Wertes vom Druck wie bei den von Damien untersuchten Schmelzpunkten vorliege. Aus den vorangehenden Versuchen lässt sich gar nichts darüber aussagen; da aber die höhere Grenze des angewandten Druckes bei nur 15 Atmosphären liegt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass eine solche Abhängigkeit einen messbaren Einfluss auf den experimentell bestimmten Wert von $\frac{dT}{dp}$ ausüben könnte.

Es soll ferner erwähnt werden, dass die Methode, welche ich zur genauen Bestimmung der Dichte von den einfachen Salzhydraten gebraucht habe, eine Ausdehnung auf alle solche Hydrate, welche bei höherer Temperatur eine klare Schmelze geben, fähig ist. In manchen Fällen wird sie auch anwendbar sein, wenn nur eine partielle Schmelzung eintritt, denn beim Abkühlen auf die Versuchstemperatur wird das niedere Hydrat durch Wasseraufnahme wieder in das höhere übergehen.

Schluss.

Die Temperaturverhältnisse können bei der natürlichen Salzbildung in ziemlich weiten Grenzen geschwankt haben; theoretisch liegen dieselben zwischen der kryohydratischen Temperatur der betreffenden auskrystallisierenden Lösung und deren Siedepunkt unter dem obwaltenden Druck. Thatsächlich dürfte eine untere Temperaturgrenze von 25° jedenfalls nicht zu tief gegriffen sein, während erst neulich mitgeteilte Beobachtungen an den Salinen in Besançon[1]) zeigen, dass sogar bei

[1]) G. Ziegler, Prometheus **9**, 79 (1897).

den gewöhnlichen Witterungsverhältnissen im Sommer in den tieferen Schichten (1·35 m unter Oberfläche) Temperaturen über 62° vorliegen. Eine Temperaturschwankung um etwa 40° ist also wenigstens zu berücksichtigen.

Nach Angaben von Herrn Dr. Precht über den möglichen Druck bei der Salzausscheidung hat man im Stassfurter Lager mit einer Maximaltiefe von 1500 m zu rechnen. Entsprechend dem spezifischen Gewicht 1·2 bei anfangender Salzausscheidung würde also höchstens mit folgendem Druck zu rechnen sein:

$$\frac{1500 \times 1{\cdot}2}{10} = 180 \text{ Atmosphären.}$$

In anbetracht der erhaltenen Resultate kann betreffs der natürlichen Salzausscheidung behauptet werden, dass die Temperatur 22·4° die untere Grenze für das Auftreten von Tachhydrit bildet[1]. Diese Temperatur ist wegen der geringen Löslichkeit sonstiger Meersalze in der an Tachhydrit gesättigten Lösung durch diese nicht beeinflusst.

Es bleibt also nur der Druck als Ursache einer Änderung der Bildungstemperatur. Da die Tachhydritausscheidung eine der letzten Phasen oceanischer Salzausscheidung bildet, so dürfte der Druck, unter welchem diese stattgefunden hat, nicht sehr gross sein.

Die Anwendung der Resultate dieser Arbeit zur Beantwortung der Frage, ob die Bildung der bei 25° und Atmosphärendruck nicht aufgefundenen Mineralien (Löweït und Langbeinit) in erster Linie auf die anderen Temperatur- oder auf die anderen Druckverhältnisse zurückzuführen ist, sei zunächst betont, dass die 0·016° betragende Temperaturverschiebung pro Atmosphäre in anderen Fällen aus thermodynamischen Gründen, wenigstens der Grössenordnung nach, ebenfalls vorliegt. Es handelt sich hier mit anderen Worten um Einflüsse, die demjenigen des Druckes auf den Schmelzpunkt an die Seite zu stellen sind, und welche in den bis jetzt untersuchten extremsten Fällen zwischen 0·0073° (für Wasser) und 0·035° (für Paraffin) variieren. Im Tachhydrit liegt also gerade ein mittleres Verhältnis vor. Hiernach ist also der Einfluss der Temperatur in erster Linie zu stellen, der Einfluss des Druckes ist bei weitem nicht so erheblich.

[1] Hiermit ist nicht gesagt, dass der Tachhydrit nötigerweise als primäres Ausscheidungsprodukt auftritt; dasselbe kann behauptet werden, wenn das Auftreten von Tachhydrit sekundär sein sollte.

Über die
Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits.

Von

Kurt Arndt.

(Mit 9 Figuren im Text.)

Eine wässerige Ammoniumnitritlösung entwickelt beim Erwärmen bekanntlich Stickstoff nach der Gleichung:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Da das Volum des entweichenden Stickstoffs sich leicht messen lässt, und das entstandene Wasser nur den Einfluss hat, die Menge des Lösungsmittels ein wenig zu vermehren, so schien mir diese Reaktion zum näheren Studium ihrer Geschwindigkeit sehr geeignet, insbesondere in Bezug auf fördernde oder hemmende Einflüsse von Beimengungen.

Zunächst unternahm ich festzustellen, wie die Änderung von Konzentration und Temperatur der Ammoniumnitritlösung die Stickstoffentwickelung beeinflusst.

Die wässerige Ammoniumnitritlösung gewann ich durch Fällen einer Lösung von reinem Baryumnitrit mit der berechneten Menge Ammonsulfat:

$$Ba(NO_2)_2 + (NH_4)_2SO_4 = BaSO_4 + 2NH_4NO_2.$$

Ein besonderer Versuch ergab, dass die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung durch die Anwesenheit des Bodensatzes von $BaSO_4$ nicht beeinflusst wird.

Das reine Baryumnitrit stellte ich, nachdem alle anderen Herstellungsweisen kein nitratfreies Produkt geliefert hatten, aus reinem Silbernitrit und Baryumchloridlösung in folgender Weise dar[1]).

125 g Silbernitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 55 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge reinsten krystallisierten Natriumnitrits), ebenfalls in 200 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren dazu gegossen. Die Lösung erwärmt sich etwas, Silbernitrit

---

[1]) Vergl. dazu meine Arbeit: „Über Baryumnitrit", Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 341 (1901).



fällt sehr voluminös aus. Man lässt unter öfterem Umrühren vollständig erkalten, saugt dann auf einer Filterplatte ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus und presst energisch die Feuchtigkeit ab. Vorsichtshalber kann man die halbtrockene Masse noch einmal in Wasser aufschlämmen und wieder absaugen.

Das erhaltene noch feuchte Silbernitrit wurde in einem Stehkolben mit 200 ccm Wasser übergossen, 60 g gereinigter Seesand dazugegeben und durch andauerndes Schütteln das Silbernitrit sorgfältig fein geschlämmt. Dann liess ich aus einer Bürette Baryumchloridlösung in kleinen Mengen zufliessen, schüttelte nach jeder Zugabe, bis sich die überstehende Flüssigkeit klärte, entnahm von dieser mit einer Pipette einige Tropfen, kochte sie mit Salpetersäure und fügte Silbernitratlösung hinzu. Entstand in der Probe keine Trübung, so liess ich wieder Baryumchloridlösung zufliessen. — Man konnte auch an der nun eintretenden Fällung von Chlorsilber in der überstehenden klaren Flüssigkeit den Verlauf der Reaktion kontrollieren.

Nachdem 81 g Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) zugegeben waren, gab die Probe eine sehr schwache Chlorionenreaktion, welche bei erneutem Umschütteln eben wieder verschwand. Nun wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Bei sehr vorsichtigem Eindampfen erhielt ich schöne Krystalle, welche aber teilweise einen schmutzigbraunen Anflug hatten. Ich löste in wenig warmem Wasser, filtrierte, gab etwa das fünffache Volum absoluten Alkohol hinzu, liess vollständig erkalten, sog das ausgefallene Baryumnitrit ab und trocknete es auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war.

Das erhaltene feine weisse Pulver wog 70 g und erwies sich als chlor- und silberfrei. Die Analyse ergab:

Ba	56·86 %
NO_2	37·78 „
H_2O	5·31 „
	99·95 %

Das Präparat enthielt etwas weniger Krystallwasser, als der Formel $Ba(NO_2)_2 + H_2O$ entspricht. Es löst sich nicht vollständig klar in Wasser (Spuren $BaCO_3$); die filtrierte wässerige Lösung ist farblos und reagiert neutral.

[Das spez. Gewicht einer Lösung, die in 100 ccm 15·0005 g meines Präparates enthielt, war bei $+16^0$ 1·1140.]

Von diesem Baryumnitrit wurden zu jedem Versuche 1·5 g verwandt und durch die berechnete Menge Ammonsulfat in Ammoniumnitrit übergeführt. Das Gesamtvolum der Lösung betrug 20 ccm.

Da die Zersetzungsgeschwindigkeit dieser etwas mehr als 0·6 molaren Ammoniumnitritlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu klein ist, so war ich gezwungen, bei Temperaturen zwischen 60° und 80° zu arbeiten, um bequem messbare Mengen von Stickstoff in der Minute zu erhalten.

Um die erforderliche Temperatur längere Zeit gleichmässig inne halten zu können, benutzte ich ein grosses Wasserbad folgender Konstruktion (Fig. 1):

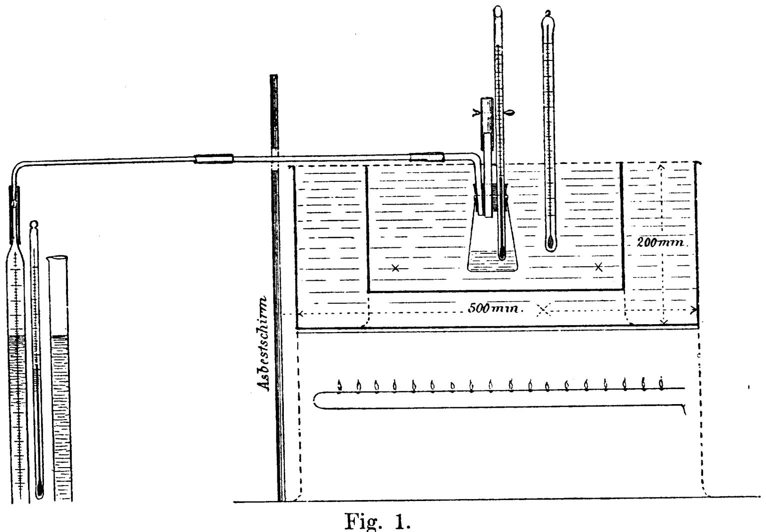


Fig. 1.

Ein Zinkkasten von 50 cm Länge, 25 cm Breite und 20 cm Höhe war mit Wasser gefüllt und wurde durch einen *S*-förmigen Schlangenbrenner mit zahlreichen kleinen Gasflammen an seiner ganzen Bodenfläche gleichmässig angewärmt. Die Seitenwände waren aussen mit Asbestpappe bekleidet. In diesem Zinkkasten stand ein zweiter Zinkkasten von 30 cm Länge, 15 cm Breite und 15 cm Höhe, der gleichfalls mit Wasser gefüllt war. An zwei symmetrisch liegenden Stellen im äusseren Kasten und zwei Stellen im inneren Kasten wurde ein Luftstrom von einem Wasserstrahlgebläse durch das Bad getrieben, so dass die entstehenden Strömungen etwaige Temperaturdifferenzen im inneren Kasten bis auf $^1/_{10}{}^0$ ausglichen. Durch einen Thermoregulator üblicher Konstruktion wurde der Gaszufluss zum Brenner geregelt.

Zwar stellte sich bei der grossen Wassermasse (24 Liter) das Temperaturgleichgewicht nur langsam ein; aber andererseits wurden durch die grosse Wärmekapazität des Bades plötzliche Schwankungen der Temperatur, wie sie bei Luftbädern oder kleinen Flüssigkeitsbädern leichter eintreten, verhindert.

In dieses innere Wasserbad wurde ein kleiner Erlenmeyer von 100 ccm Inhalt eingesenkt, dessen Hals durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war; durch die eine Bohrung führte ein gebogenes Glasrohr, das mit einer Hempelschen Bürette verbunden wurde, in der zweiten Bohrung steckte ein Thermometer, durch die dritte ging ein gerades weiteres Glasrohr, das oben ein Stückchen weiten Gummischlauch und einen Quetschhahn trug.

Vor Beginn des Versuches wurden 10 ccm einer wässerigen Lösung, enthaltend 1·5 g Baryumnitrit, in den Erlenmeyer gegeben, der Gummistopfen aufgesetzt und durch einen übergelegten Drahtbügel gesichert, der Kolben in das Wasserbad eingesenkt und, nachdem er die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, mit der zur Bürette führenden Gasableitungsröhre verbunden. Dann wurden von einer vorgewärmten Ammonsulfatlösung 10 ccm, enthaltend 0·813 g Ammonsulfat, mit einer ebenfalls vorgewärmten Pipette (die oben ein Stückchen Gummischlauch mit Quetschhahn trug) entnommen und durch das weite Glasrohr das untere Ende der Pipette in den Erlenmeyer eingeführt. So konnten genau 10 ccm ohne Verlust in den geschlossenen Erlenmeyer einfliessen. Dann wurde die Pipette herausgezogen, der Quetschhahn am Erlenmeyer geschlossen, die Lösung umgeschüttelt und zum sicheren Verschluss in den Teil des weiten Gummischlauches oberhalb des Quetschhahnes etwas Wasser eingefüllt.

Nachdem nach einigen Minuten die Temperatur im Erlenmeyer konstant geworden war, wurde mit den Ablesungen an der Bürette begonnen und die Volumvermehrung des Gases in der Minute ermittelt.

Damit diese Volumzunahme gleich der Menge des entwickelten Stickstoffs war, musste die Temperatur konstant gehalten, bezw. kleine Schwankungen derselben rechnerisch eliminiert werden. (Zwischen den innegehaltenen Temperaturgrenzen entsprach, wie durch besondere Versuche ermittelt war, eine Änderung der Temperatur um 0·1° einer Volumänderung von 0·1 ccm.) Die Gasleitung zur Bürette bestand aus engem Glasrohr und war fast 1 m lang; durch eine grosse Asbestplatte wurde die strahlende Wärme des Bades von der Bürette abgehalten. An der Bürette war ein Thermometer befestigt, das so konstante Temperaturen zeigte, dass darauf verzichtet wurde, die Bürette mit einem Wassermantel zu umgeben.

Alle benutzten Thermometer wurden wiederholt im Laufe eines halben Jahres mit einem Normalthermometer verglichen. Das im Erlenmeyer steckende Thermometer war eigens in passenden Dimensionen hergestellt worden.

Das Wasserbad war mit einem grossen Deckel bedeckt, die weite Öffnung in der Mitte, welche zur Einführung des Erlenmeyer diente, wurde mit Tüchern zugedeckt, so dass die Verdunstung des Wassers auf ein geringeres Mass herabgesetzt und Nachfüllen von warmem Wasser bei den meisten Versuchen nicht nötig war.

Was sonstige Fehlerquellen anbetrifft, so ist in Betracht zu ziehen, dass das Flüssigkeitsvolum im Erlenmeyer durch Verdunstung zumal bei lebhafter Stickstoffentwickelung vermindert wird; nun entsteht aber durch die Zersetzung des Ammoniumnitrits Wasser, und beide Einflüsse gleichen sich ungefähr aus, wie häufige Kontrollen des Flüssigkeitsvolums nach Schluss der Messungsreihe ergaben. Ferner vergrösserte sich das Volum der kalt abgemessenen 10 ccm Baryumnitritlösung beim Erwärmen. Alle diese Fehler beeinträchtigen aber den überhaupt ohne ganz besonders umständliche Vorkehrungen erreichbaren Genauigkeitsgrad der Messungen wenig, und die aus diesen abgeleiteten Werte dürften bis auf einige Prozente richtig sein.

Eine Korrektur muss aber besonders berücksichtigt werden. Bei der Zuführung der Ammonsulfatlösung könnten kleine Mengen von Stickstoff entweichen und sich ausserdem das im Erlenmeyer eingeschlossene Luftvolum in nicht genau kontrollierbarer Weise ändern. Deshalb wurde nach Schluss der Messungsreihe der Erlenmeyer rasch aus dem Bade genommen, durch einen Wasserstrahl gekühlt und das noch vorhandene Nitrit durch Titration ermittelt; aus dem durch die Titration erhaltenen Werte konnte die Menge des entwickelten Stickstoffs berechnet und mit der direkt in der Bürette gemessenen Gasmenge verglichen werden. Der Unterschied der meist nur 1 ccm oder weniger betrug, wurde als Korrektur verwertet.

Voraussetzung ist bei diesem Vergleiche allerdings, dass die Reaktion:

$$NH_4.NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

quantitativ ohne Nebenreaktionen verläuft. Ich werde auf diese Frage später zurückkommen.

Als Beispiel für meine Beobachtungsweise sei eine Messungsreihe vollständig angeführt. Es bedeuten ϑ_v die Temperatur des Gasvolums in der Bürette, v das zur Zeit t abgelesene Gasvolum, ϑ_E die Temperatur des Reaktionsgemisches im Erlenmeyer, $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ das in der Minute entwickelte Stickstoffvolum.

Da bei 60° ein Schwanken der Temperatur um einige Zehntelgrade die Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr wenig ändert, so ist es hier unnötig, die einzelnen $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ auf 60·0° umzurechnen.

Tabelle 1.

ϑ_v	v	t	ϑ_E	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
22·0°	3·4 ccm	2^h 39	60·1°	0·25 ccm
—	4·3	42	60·25	0·32
—	5·3	45	60·3	0·32
22·0	5·9	47	60·25	0·37
—	7·7	52	60·2	0·37
22·0	9·8	58	60·1	0·30
22·0	11·2	3^h 2	60·1	0·34
21·9	12·9	7	60·1	0·35
21·9	15·1	13	60·2	0·34
22·0	17·5	20	60·2	0·31
22·0	20·8	30	60·0	0·33
22·0	23·1	37	60·0	0·30
22·0	24·4	41	60·1	0·33
22·0	26·2	46	60·25	0·33
22·0	28·0	52	60·15	0·34
21·9	29·8	58	59·9	0·30
21·95	32·0	4^h 5	60·0	0·31
21·9	35·1	15	60·0	0·30
22·0	38·0	25	59·9	0·30
22·0	41·0	35	59·9	0·31
22·0	43·0	42	60·1	0·28
21·9	44·4	47	60·1	0·27
21·9	49·3	5^h 5	59·9	0·26
21·9	52·0	15	60·0	0·25
22·0	54·5	25	60·0	0·26
22·0	57·2	35	60·1	0·25
22·0	59·6	45	60·0	
22·0	60·0			

Druck 761 mm (korr.)

Bei der Titration wurden 39·55 ccm Permanganatlösung verbraucht, entsprechend 0·6344 g NH_4NO_2.

Ursprünglich waren vorhanden in der Lösung 0·7885 g NH_4NO_2. Es waren also verbraucht 0·1541 g NH_4NO_2, welche 0·0674 g Stickstoff entwickelten. Da bei 0° und 760 mm 1 ccm Stickstoff 1·25461 mg wiegt, so nehmen 0·0674 g Stickstoff bei 0° und 760 mm das Volum von 53·7 ccm ein und bei 22°, 761 mm Druck und mit Wasserdampf gesättigt, das Volum von **59·5** cm. Das direkt gemessene Gasvolum in der Bürette betrug **60·0** ccm, folglich waren beim Einfüllen der Ammonsulfatlösung 60·0—59·5 = **0·5** ccm Luft mehr eingedrungen, als Stickstoff entwich.

Die Werte $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ auf 0° und 760 mm zu reduzieren, war unnötig, da nur ein relatives Mass der Zersetzungsgeschwindigkeit gesucht wurde. Bei der Kleinheit dieser Werte würde auch eine die Änderung von Zimmertemperatur und Luftdruck zwischen den einzelnen Beobachtungs-

reihen berücksichtigende Korrektur innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler fallen.

Die Resultate aus der Tabelle wurden auf Millimeterpapier aufgetragen, und zwar als Abscissen die Werte für v, als Ordinaten die zugehörigen $\frac{\Delta v}{\Delta t}$. Durch die gewonnenen Punkte wurde so genau als möglich eine stetige Kurve gelegt und auf dieser die Ordinatenwerte ermittelt, welche zu den einer 0·6-normal., 0·55-normal. u. s. w. Ammoniumnitritlösung entsprechenden Abscissen gehörten.

0·7885 g NH_4NO_2 würden vollständig zersetzt bei 22° und 761 mm 304·3 ccm Stickstoff (feucht) geben. Eine 0·6-molare Ammoniumnitritlösung enthält in 20 ccm 0·768 g NH_4NO_2, welche bei 22° und 761 mm 296·3 ccm Stickstoff entwickeln könnten. Nachdem 304·3—296·3 cm = 8·0 ccm Stickstoff aus der ursprünglichen Lösung entwickelt sind, ist sie also 0·6-molar geworden. Zu 8·0 muss noch in unserem Falle die Korrektur 0·5 addiert werden, so dass also die Abscisse 8·5 einer 0·6-molaren Ammoniumnitritlösung entspricht. Aus der Kurve lesen wir an dieser Stelle als Ordinate ab: 0·36. Das heisst also: 20 ccm einer 0·6-molaren Ammoniumnitritlösung entwickeln bei 60° in der Minute 0·36 ccm Stickstoff.

In dieser Weise erhalten wir folgende Resultate:

Tabelle 2 (60°).

molar	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
0·6	0·36
0·55	0·30
0·5	0·25

In gleicher Weise wurde bei einem Parallelversuche erhalten:

Tabelle 3.

molar	$\frac{\Delta v}{\Delta t}$
0·6	0·37
0·55	0·30
0·5	0·23
0·45	0·16

Bei 70° wurden mit drei zu verschiedener Zeit hergestellten Präparaten von Baryumnitrit folgende Werte erhalten:

Tabelle 4 (70°).

molar	1.	2.	3.	Mittel ccm N_2
0·6	1·14	1·1	1·1	1·11
0·55	0·85	0·82	0·82	0·83
0·5	0·62	0·59	0·61	0·61
0·45	0·45	0·43	0·45	0·45
0·4	—	0·30	0·32	0·31
0·35	—	0·22	—	—

Bei 75° wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 5 (75°).

molar	1.	2.	Mittel
0·6	2·01	1·90	1·96
0·55	1·40	1·40	1·40
0·5	1·00	1·01	1·00
0·45	0·68	0·72	0·70
0·4	0·48	0·49	0·49
0·35	0·33	0·30	0·32
0·3	0·23	0·17	0·20

Bei 80° ergab sich:

Tabelle 6 (80°).

molar	1.	2.	Mittel
0·6	3·05	3·30	3·2
0·55	2·20	2·26	2·23
0·5	1·55	1·56	1·56
0·45	1·10	1·08	1·09
0·4	0·75	0·73	0·74
0·35	0·49	0·47	0·48
0·3	0·27	0·28	0·28
0·25	—	0·14	—

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte giebt Tabelle 7.

Tabelle 7.

molar	60°	70°	75°	80°
0·6	0·37	1·11	1·96	3·2
0·55	0·30	0·83	1·40	2·23
0·5	0·24	0·61	1·00	1·56
0·45	—	0·45	0·70	1·09
0·4	—	0·31	0·49	0·74
0·35	—	—	0·32	0·48
0·3	—	—	0·20	0·28

Durch eine Temperaturerhöhung um 10° wird also die Geschwindigkeit etwa verdreifacht.

Fig. 2 giebt eine graphische Darstellung dieser Resultate. Die Kurven verbinden Punkte gleicher Molarität in Bezug auf NH_4NO_2; ich schlage vor, solche Kurven I s o m o l a r e n zu nennen.

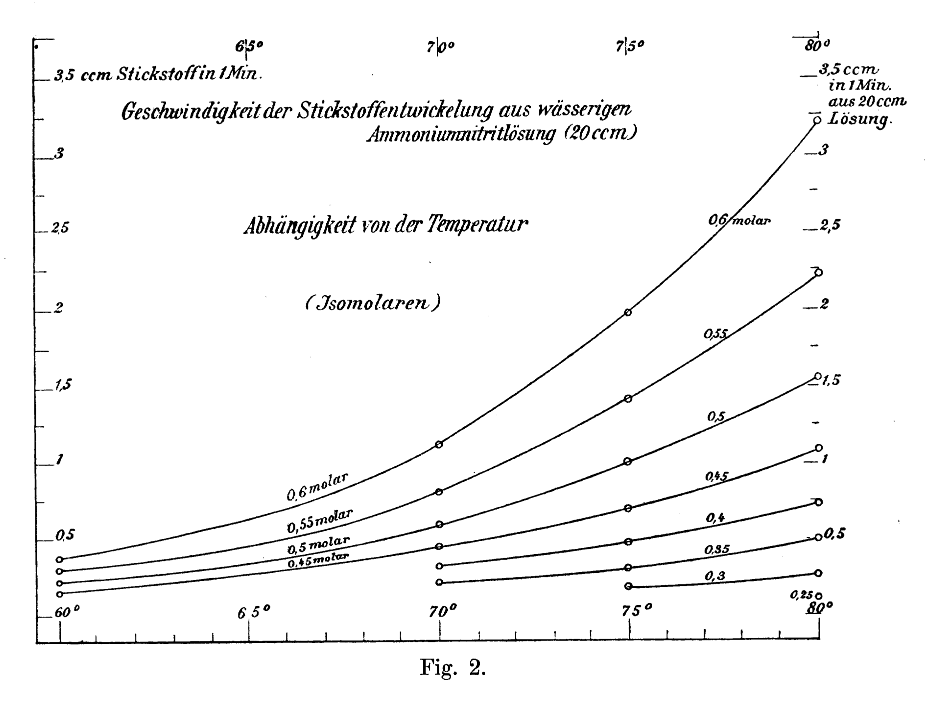


Fig. 2.

Die Änderung der Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung [1]) lässt sich durch folgende, natürlich rein empirische Formeln gut darstellen:

$$\text{bei } \mathbf{60^0}: \frac{\Delta v}{\Delta t} = 1{\cdot}7 \, . \, m^{2 \cdot 9},$$

(worin m die Molarität der Ammoniumnitritlösung bezeichnet; $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ gilt, wie auch sonst, für 20 ccm Lösung):

$$\text{bei } \mathbf{70^0}: \frac{\Delta v}{\Delta t} = 4{\cdot}2 \, . \, m^{2 \cdot 8},$$

$$\text{bei } \mathbf{75^0}: \frac{\Delta v}{\Delta t} = 9{\cdot}2 \, . \, m^{3 \cdot 2},$$

$$\text{bei } \mathbf{80^0}: \frac{\Delta v}{\Delta t} = 16{\cdot}5 \, . \, m^{3 \cdot 4}.$$

Wie nahe sich die berechneten Zahlen den Beobachtungen anschmiegen, zeigt folgende Tabelle 8:

[1]) Wohl zu unterscheiden von der Reaktionsgeschwindigkeit, deren Mass $\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot \frac{1}{m}$ ist.

Tabelle 8.

molar	60°		70°		75°		80°		molar
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
0·6	0·39	0·37	1·00	1·11	1·79	1·96	2·96	3·2	0·6
0·55	0·30	0·30	0·79	0·83	1·36	1·40	2·16	2·23	0·55
0·5	0·23	0·24	0·60	0·61	1·00	1·01	1·56	1·56	0·5
0·45	0·17	0·16	0·45	0·45	0·72	0·70	1·09	1·09	0·45
0·4			0·32	0·31	0·49	0·49	0·74	0·74	0·4
0·35			0·22	0·22	0·32	0·32	0·47	0·48	0·35
0·3					0·20	0·20	0·28	0·28	0·3

Nunmehr ging ich dazu über, den Einfluss von Zusätzen auf die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung festzustellen, und zwar zunächst die Angaben von Angeli und Boeris[1]) nachzuprüfen.

Diese beiden italienischen Forscher veröffentlichten in den Atti della R. Accademia dei Lincei, 1892, I, 2, S. 70 eine Notiz über den Einfluss der elektrolytischen Dissociation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung.

Durch die bekannte Thatsache, dass verdünnte Lösungen von Ammoniumnitrit sich bis zu einem gewissen Grade unzersetzt eindampfen lassen, dagegen konzentrierte Lösungen unter diesen Bedingungen reichlich Stickstoff entwickeln, wurden sie auf den Gedanken gebracht, dass diese Zersetzung von dem Grade der elektrolytischen Dissociation des Salzes abhängt. Sie nahmen an, dass das unzersetzte Salz NH_4NO_2 allein diese Zersetzung erleide, während seine Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_2' dieser Reaktion unfähig sind. Je verdünnter also die Lösung ist, um so stärker die elektrolytische Dissociation und um so geringer die Stickstoffentwickelung.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, studierten sie den Einfluss, welchen verschiedene Salze auf die Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener Ammoniumnitritlösungen ausübten.

Durch Zusatz eines anderen Nitrits oder eines anderen Ammoniumsalzes wird gemäss den Anschauungen der Dissociationstheorie die elektrolytische Dissociation des Ammoniumnitrits zurückgedrängt, und demgemäss muss die Stickstoffentwickelung zunehmen[2]). Dagegen müssten Salze, die weder $NH_4^{\cdot}$, noch NO_2' enthalten, ohne Einfluss sein.

---

[1]) Vergl. auch Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.), S. 502.

[2]) Mit Recht macht Wegscheider (Diese Zeitschr. **36**, 543. 1901) darauf aufmerksam, dass durch Zusatz von NH_4Cl oder $NaNO_2$ auch der Wert des Ionenproduktes $NH_4^{\cdot}.NO_2'$ vergrössert wird, dass also die Beweisführung von Angeli und Boeris nicht entscheidet, ob der dissociierte oder der nichtdissociierte Teil des Ammoniumnitrits sich zersetzt.

Der Apparat, dessen sich Angeli und Boeris bedienten, war sehr einfach. In eine graduierte Glasglocke, die etwa 12 ccm fasste, wurden über Quecksilber 4 ccm Lösung eingeführt und das Ganze im Wasserbade auf etwa 90° erwärmt. Nach einer gewissen Zeit wurde abgekühlt und das entwickelte Stickstoffvolum gemessen.

Die 2 %ige Ammoniumnitritlösung wurde aus Silbernitrit und der berechneten Menge Ammoniumchlorid hergestellt. Von dieser Lösung wurden 2 ccm vermischt mit dem gleichen Volum: 1. NH_4Cl, 2. $NaNO_2$, (beides 20 %ige Lösungen), 3. H_2O.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 9.

(Angeli und Boeris.)

Zusatz	Zeit	Entwickelter Stickstoff
NH_4Cl	5 Min.	5·0 ccm
$NaNO_2$	8 „	3·5 „
H_2O	30 „	0·8 „

Darauf ersetzten sie die reine Ammoniumnitritlösung durch ein Gemisch von etwa 2 g Ammoniumsulfat und der äquivalenten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser. Indem sie in der angegebenen Weise die Versuche ausführten und nacheinander zur Flüssigkeit 20 %ige Lösungen von NH_4Cl, $NaNO_2$, $NaCl$, $MgSO_4$, CH_3COONa hinzufügten, erhielten sie folgende Resultate:

Tabelle 10.

(Angeli und Boeris).

Zusatz	Zeit	Entwickelter Stickstoff
NH_4Cl	31 Min.	4·0 ccm
$NaNO_2$	31 „	3·0 „
H_2O	39 „	0·1 „

Die anderen Salze gaben dasselbe Volum Stickstoff, als wenn Wasser zugegeben worden wäre.

Um diese primitiven Versuche nachzuprüfen, stellte ich zunächst Messungen mit Ammoniumsulfatzusatz an. Es wurde also nunmehr zu der Baryumnitritlösung im Erlenmeyer Ammoniumsulfatlösung von bedeutend höherem Gehalt gegeben, als nötig war, um alles Baryum als Sulfat auszufällen, und zwar betrug der zugefügte Überschuss von $(NH_4)_2SO_4$ 0·4 g, 1·6 g und 3·2 g. Die folgende Tabelle 11 giebt die Resultate:

Tabelle 11.

Zusatz von Ammoniumsulfat.

molar	60°		70°							80°	
	0·0 g	0·4 g	0·0 g	0·4 g $(NH_4)_2SO_4$		1·6 g		3·2 g		0·0 g	0·4 g
0·6	0·37	0·43	1·11	1·3	1·33	2·3	2·3	3·1	3·6	3·2	4·2
0·55	0·30	0·32	0·82	1·0	1·03	1·65	1·8	2·4	2·6	2·23	3·1
0·5	0·24	0·25	0·61	0·77	0·79	1·23	1·3	1·9	1·9	1·56	2·30
0·45	—	—	0·45	0·59	0·59	0·90	1·0	1·5	1·4	1·09	1·67
0·4	—	—	0·31	0·43	0·43	0·67	0·75	1·2	1·04	0·74	1·20
0·35	—	—	0·22	0·29	0·29	0·50	0·55	0·85	0·78	0·48	0·81
0·3	—	—	—	—	—	0·38	0·40	0·62	0·58	0·28	0·49

In Tabelle 12 sind die Mittelwerte für 70° zusammengestellt:

Tabelle 12 (70°).

Zusatz von Ammoniumsulfat.

molar (NH_4NO_2)	0·0 g	0·4 g	1·5 g	3·2 g
0·6	1·11	1·32	2·3	3·4
0·55	0·82	1·02	1·73	2·5
0·5	0·61	0·78	1·27	1·9
0·45	0·45	0·59	0·95	1·45
0·4	0·31	0·43	0·71	1·12
0·35	0·22	0·20	0·53	0·82

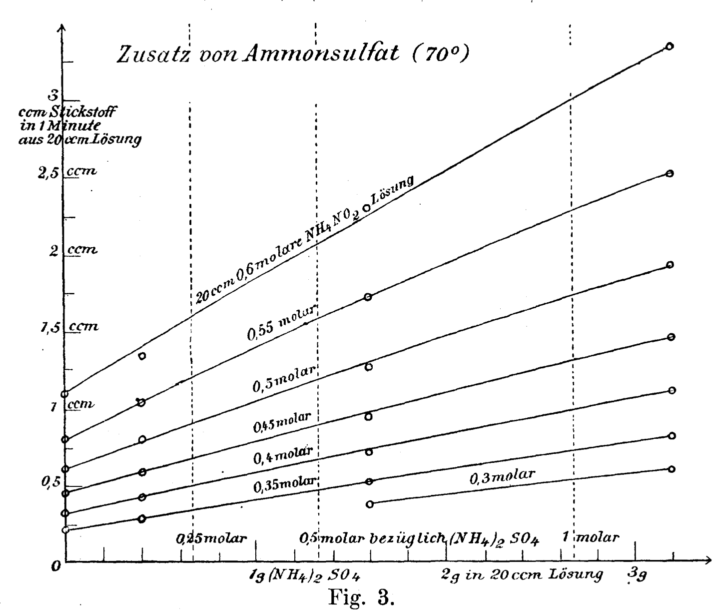


Fig. 3.

Eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse giebt Tafel 2. In dieser sind als Abscissen die Mengen von überschüssigem Ammoniumsulfat, als Ordinaten die ccm Stickstoff in 1 Minute (aus 20 ccm Lösung) ein-

getragen. In diesem Falle sind die Isomolaren schwach nach oben konvex, beinahe gerade Linien, d. h. die Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Ammoniumsulfat annähernd linear zu.

Die weitere Erörterung dieser Resultate will ich nach Schluss des experimentellen Teils meiner Arbeit vornehmen.

Zwei Versuche mit Zusatz von 1·7 g $NaNO_2$ (reinstes Präparat von Kahlbaum) ergaben folgendes:

Tabelle 13 (70°).

Zusatz von Natriumnitrit.

molar	0·0 g	1·7 g $NaNO_2$		Mittel
0·6	1·11	4·1	4·4	4·25
0·55	0·83	3·0	3·2	3·10
0·5	0·61	2·25	2·4	2·33
0·45	0·45	1·70	1·75	1·73
0·4	0·31	1·25	1·27	1·26
0·35	0·22	0·90	0·89	0·90

Wir finden also die Angaben von Angeli und Boeris über die Wirkung von Ammoniumsalzen und von Natriumnitrit qualitativ bestätigt; beide Zusätze beschleunigen die Stickstoffentwickelung.

Versuche mit Neutralsalzen, die weder $NH_4^{\cdot}$, noch NO_2' enthalten, ergaben folgendes[1]):

Tabelle 14 (70°).

Zusätze von Neutralsalzen.

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	NH_4NO_2 ohne Zusatz	Zusatz von KNO_3					K_2SO_4
		0·025 g	0·1 g	0·3 g	0·61 g	1·22 g	0·53 g
0·6	1·11	1·0	0·85	0·66	0·63	0·49	0·60
0·55	0·83	0·72	0·63	0·52	0·49	0·37	0·35
0·5	0·61	0·55	0·50	0·45	0·40	0·30	0·24
0·45	0·45	0·42	—	—	—	—	—
0·4	0·31	—	—	—	—	—	—

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	NH_4NO_2 ohne Zusatz	Zusatz von Na_2SO_4			$NaNO_3$		$MgSO_4$	$Mg(NO_3)_2$
		0·88 g	1·72 g		2·1 g	3·4 g	1·45 g	0·82 g
0·6	1·11	0·90	0·37	0·36	1·05	1·07	1·1	1·15
0·55	0·83	0·61	0·24	0·22	0·75	0·75	0·70	0·85
0·5	0·61	0·42	0·15	0·15	0·55	0·52	0·44	0·60
0·45	0·45	0·26	—	—	—	0·37	0·28	0·40
0·4	0·31	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Bei diesen Versuchen, ebenso wie bei Tabelle 13, wurden zur Baryumnitritlösung (10 ccm) zunächst 5 ccm der wässerigen Lösung des betreffenden Salzes ge-

Aus diesen Versuchen (Tabelle 14) ergiebt sich, dass, im Gegensatz zu der Angabe von Angeli und Boeris, diese Salze nicht ohne Einfluss auf die Stickstoffentwickelung aus wässeriger Ammoniumnitritlösung sind, sondern im Gegenteil die Geschwindigkeit vermindern, und zwar zum Teil in recht bedeutendem Grade.

Am stärksten vermindern Kaliumsalze, demnächst Natriumsalze, am schwächsten Magnesiumsalze; andererseits vermindern die Sulfate die Geschwindigkeit stärker als Nitrate oder Chloride.

Dass Angeli und Boeris diesen Einfluss nicht bemerkten, beruht darauf, dass sie ein Gemisch von Ammoniumsulfat und Natriumnitrit anwandten, in dem durch das entstandene Natriumsulfat schon die Reaktionsgeschwindigkeit so stark heruntergedrückt war, dass die schwächer wirkenden Salze $NaCl$, $NaNO_3$, $MgSO_4$ keinen merklichen Einfluss mehr ausübten, zumal ja aus der reinen Ammoniumsulfat-Natriumnitritmischung in 39 Minuten nur 0·1 ccm Stickstoff entwickelt worden war, ein Volum, das schon an der Grenze der Messbarkeit liegt.

Um diesen Einfluss der Neutralsalze genauer zu prüfen, stellten wir bei 75° weitere Versuche an; bei dieser höheren Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa doppelt so gross als bei 70°, und Änderungen derselben können genauer gemessen werden.

Bei den ersten Versuchen dieser neuen Reihe änderte ich die Reihenfolge der Zugaben von Neutralsalz (in diesem Falle KCl) und von Ammoniumsulfat und fand, dass es Verschiedenheiten in der Stickstoffentwickelung bedingte, ob ich erst die Kaliumchloridlösung zum Baryumnitrit zugab und dann nach einer Weile die Ammoniumsulfatlösung oder erst die Ammoniumsulfatlösung und dann unmittelbar darauf die Kaliumchloridlösung, bezw. gleichzeitig beide Substanzen (Mischung von KCl und $(NH_4)_2SO_4$) zufügte.

Tabelle 15 zeigt die erhaltenen Werte.

Tabelle 15 (75°).

Zusatz von 1 g Kaliumchlorid.

molar	Ohne Zusatz	Erst KCl zugegeben, dann nach einer Weile $(NH_4)_2SO_4$		Erst $(NH_4)_2SO_4$ dann sofort KCl	KCl und $(NH_4)_2SO_4$ gleichzeitig
0·6	1·96	0·80	0·91	1·20	1·15
0·55	1·40	0·67	0·75	0·87	0·90
0·5	1·00	0·59	0·60	0·64	0·68
0·45	0·70	0·48	0·48	0·48	0·49

geben, der Erlenmeyer in das Wasserbad eingehängt, und nachdem er die richtige Temperatur angenommen hatte, 5 ccm Ammoniumsulfatlösung [enthaltend 0·82 g $(NH_4)_2SO_4$] zugegeben. Also auch hier betrug das Gesamtvolum der Flüssigkeit 20 ccm.

Es scheint sich also das Gleichgewicht zwischen diesen Substanzen in so stark konzentrierten Lösungen nicht augenblicklich herzustellen, sondern erst nach längerer Zeit; erst wenn die Ammoniumnitritlösung 0·45 molar geworden ist (nach fast 2 Stunden), stimmen die Werte $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ der vier Reihen miteinander überein. Ich behalte mir vor, bei anderer Gelegenheit diese Frage sorgfältiger zu prüfen.

Fortan verfuhr ich so, dass ich erst die Ammoniumsulfatlösung [5 ccm = 0·82 g $(NH_4)_2SO_4$] und dann die (gleichfalls vorgewärmte) Lösung des betreffenden Salzes (5 ccm) zufügte.

Die auf diese Weise bei 75° erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16 (75°).

molar	ohne Zusatz	KCl			KNO_3			K_2SO_4	
		0·2 g	0·5 g	1·0 g	0·3 g	0·61 g	1·22 g	0·26 g	0·52 g
0·6	1·96	1·60	1·39	1·20	1·49	1·45	1·33	1·40	1·21
0·55	1·40	1·22	0·99	0·87	1·11	1·03	0·95	0·93	0·86
0·5	1·00	0·91	0·73	0·64	0·81	0·73	0·65	0·62	0·58
0·45	0·70	0·65	0·53	0·48	0·56	0·50	0·45	0·44	0·39

molar	ohne Zusatz	Na_2SO_4		$NaNO_3$			$MgSO_4$		$Mg(NO_3)_2$
		0·43 g	0·86 g	0·59 g	2·1 g	3 g	0·49 g	1·47 g	0·82 g
0·6	1·96	1·25	0·96	1·52	1·35	1·33	1·36	1·25	1·74
0·55	1·40	0·90	0·68	1·14	1·03	1·01	0·99	0·80	1·21
0·5	1·00	0·64	0·49	0·83	0·79	0·75	0·70	0·59	0·85
0·45	0·70	0·43	0·34	0·57	0·55	0·53	0·49	0·36	0·59

Die folgenden Tafeln (Fig. 4—9) geben eine graphische Darstellung dieser Resultate.

Interessant ist die Thatsache, dass über eine gewisse Konzentrationsgrenze hinaus der Zusatz einer weiteren Menge eines Neutralsalzes (das weder $NH_4^{\cdot}$, noch NO_2' enthält) die Stickstoffentwickelung nicht mehr wesentlich verringert. Besonders deutlich tritt diese Erscheinung an den Daten für Natriumnitrat hervor, dessen leichte Löslichkeit seine Konzentration beträchtlich zu erhöhen gestattet; von der etwa 0·6 g entsprechenden Abscisse an verläuft die Isomolare fast horizontal.

Aus den Tafeln lassen sich die Werte für Lösungen, die in Bezug auf das zugesetzte Salz $^1/_4$-, bezw. $^1/_8$-molar sind, interpolieren. Auf diese Weise gewinnen wir allgemeiner vergleichbare Daten. Tabelle 17 giebt übersichtlich zusammengestellt diese abgeleiteten Werte.

Tabelle 17 (75°).

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	Ohne Zusatz	Sulfate			Nitrate		
		1/8-molar K_2SO_4	1/8-molar Na_2SO_4	1/8-molar $MgSO_4$	1/4-molar KNO_3	1/4-molar $NaNO_3$	1/8-molar $Mg(NO_3)_2$
0·6	1·96	1·26	1·34	1·48	1·45	1·57	1·83
0·55	1·40	0·87	0·96	1·10	1·05	1·17	1·29
0·5	1·00	0·59	0·68	0·78	0·76	0·85	0·92
0·45	0·70	0·40	0·46	0·54	0·52	0·60	0·64

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	Ohne Zusatz	Kaliumsalze			Natriumsalze		Mg-Salze	
		1/4-molar KNO_3	1/4-molar KCl	1/8-molar K_2SO_4	1/4-molar $NaNO_3$	1/8-molar Na_2SO_4	1/8-molar $Mg(NO_3)_2$	1/8-molar $MgSO_4$
0·6	1·96	1·45	1·45	1·26	1·57	1·34	1·83	1·48
0·55	1·40	1·05	1·08	0·87	1·17	0·96	1·29	1·10
0·5	1·00	0·76	0·80	0·59	0·85	0·68	0·92	0·78
0·45	0·70	0·52	0·57	0·40	0·60	0·46	0·64	0·54

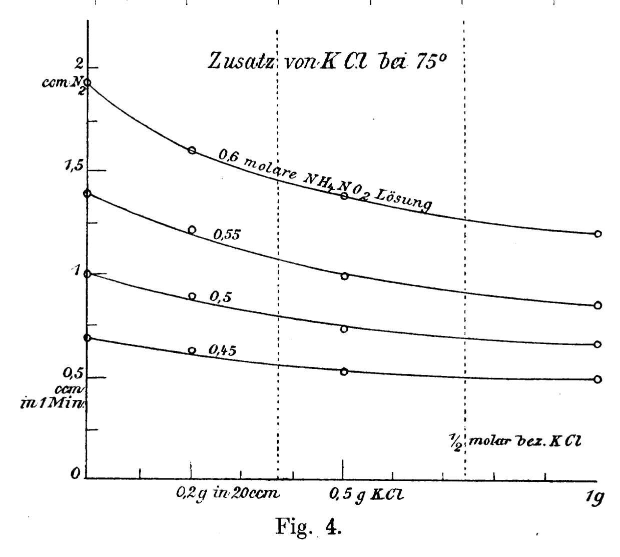


Fig. 4.

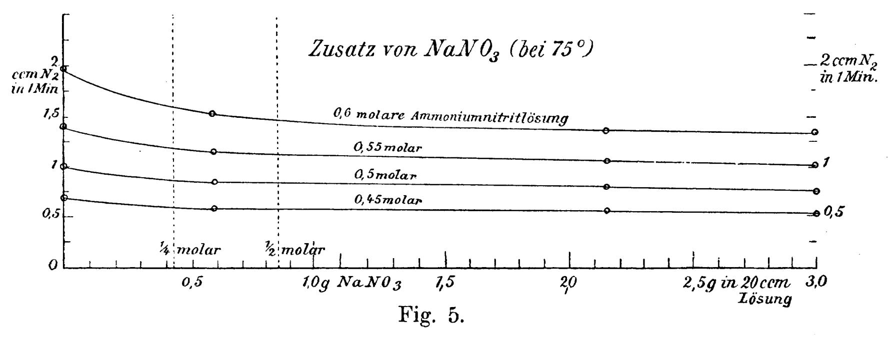


Fig. 5.

Wie ist dieser vermindernde Einfluss der angeführten Salze zu erklären?

Man könnte sich vorstellen, dass durch den beträchtlichen Salzzusatz die Zähigkeit der Ammoniumnitritlösung vermehrt wird, und

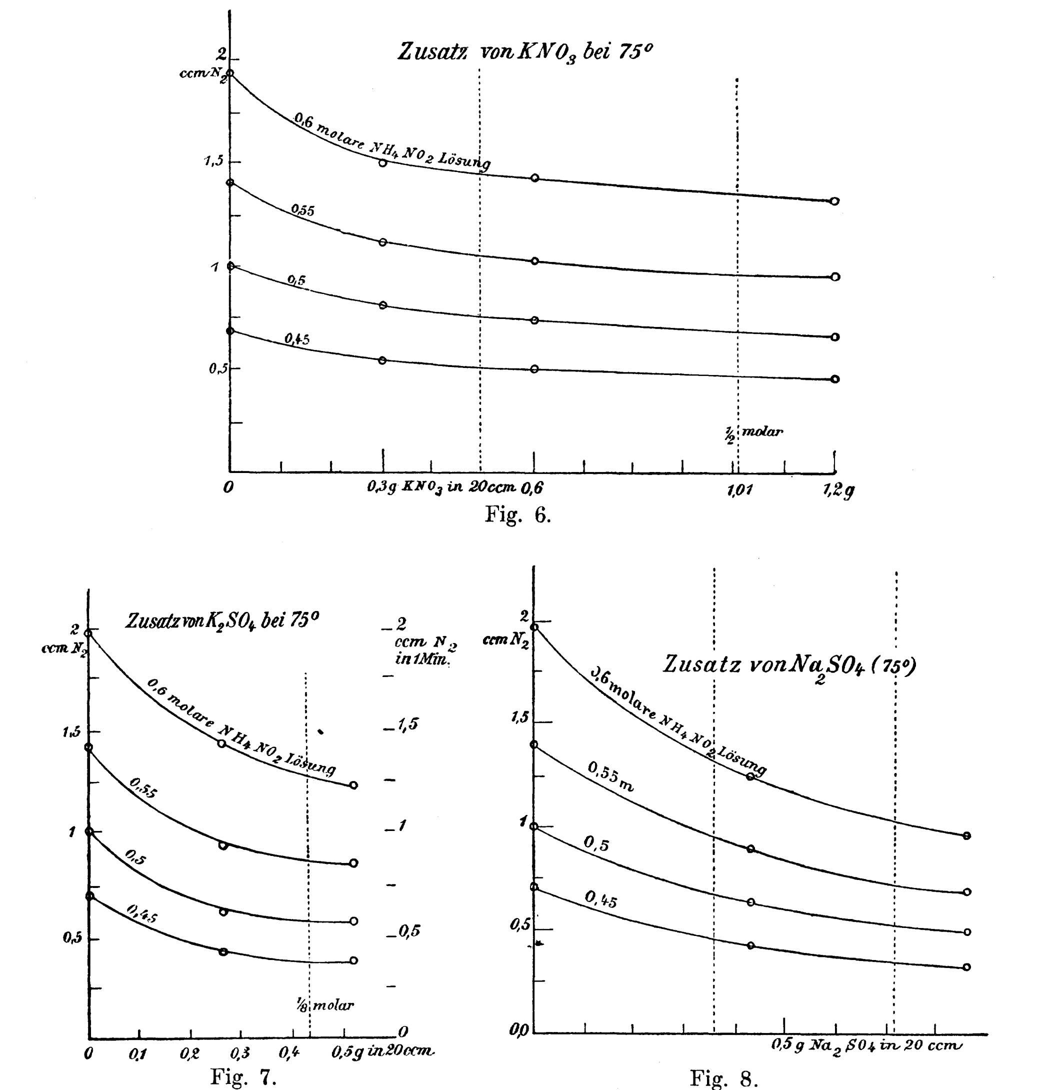


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

demgemäss die Zersetzung des Ammoniumnitrits Hemmungen erleidet. Für wässerige 1-molare Salzlösungen betragen die relativen Zähigkeiten (die Ausflussgeschwindigkeit reinen Wassers bei gleicher Temperatur $= 1$ gesetzt) bei 20°, bezw. 17·6°:

Tabelle 18[1]).

Spezifische Zähigkeit 1-molarer Salzlösungen.

KCl	KNO_3	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	K_2SO_4	Na_2SO_4	$MgSO_4$
0·9955	0·9916	1·1044	1·3703	1·101	1·230	1·379

Nach Tabelle 18 erhöhen Magnesiumsalze am meisten die innere Reibung, Natriumsalze wirken schwächer, KCl und KNO_3 erniedrigen sogar die Zähigkeit des reinen Wassers ein wenig.

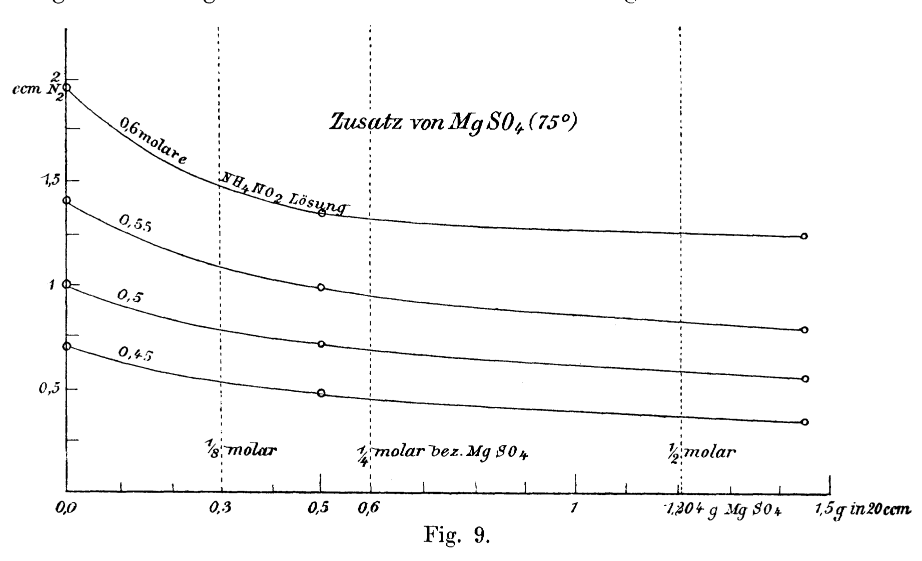


Fig. 9.

Wenn nun auch diese für Wasser und Zimmertemperatur geltenden Verhältnisse nicht ohne weiteres auf den Fall wässeriger Ammoniumnitritlösung und bedeutend höherer Temperatur übertragen werden können, so ziehen wir doch aus Tabelle 18 den Schluss, dass die Änderung, welche die innere Reibung der Ammoniumnitritlösung durch Salzzusatz erleidet, die Stickstoffentwickelung nicht so stark beeinflusst, wie andere mächtigere Faktoren es thun, nach denen wir nun weiter suchen müssen.

Wenn wir zu unserer Ammoniumnitritlösung beispielsweise Kaliumchlorid zufügen, so entsteht durch doppelte Umsetzung jedenfalls auch eine gewisse Menge Kaliumnitrit. Da der nichtdissociierte Teil des entstandenen Kaliumnitrits voraussichtlich an der Stickstoffentwickelung unbeteiligt ist, so leuchtet ein, dass durch Zusatz von Kaliumchlorid die

[1]) Die Zahlen sind den Tabellen von Landolt und Börnstein (2. Aufl.) S. 293—294 entnommen.

Menge des wirksamen Ammoniumnitrits vermindert wird und dadurch auch die Stickstoffentwickelung.

Leider wissen wir über die Gleichgewichtsverhältnisse in konzentrierten Lösungen zumal von starken Elektrolyten nur wenig; die einfachen Beziehungen, die für geringe Konzentrationen aufgefunden und theoretisch begründet worden sind, können in unserem Falle nicht ohne weiteres angewendet werden. So sind wir in Ermangelung einer strengen Rechnungsweise auf allgemeinere Erörterungen mehr qualitativer Natur angewiesen.

Zunächst müssen wir aber erst folgender wichtiger Beobachtung unsere Aufmerksamkeit widmen.

Bei einigen stundenlang dauernden Messungsreihen war es mir aufgefallen, dass in der Ammoniumnitritlösung Spuren von Ammoniak freigeworden waren, die der Lösung merklich alkalische Reaktion verliehen; in der sauer reagierenden Feuchtigkeit, die sich in der Gasableitungsröhre auf dem Wege vom Erlenmeyer zur Gasbürette kondensiert hatte, liessen sich Spuren von Stickstoffsauerstoffverbindungen durch die Eisenvitriolreaktion nachweisen.

Es ist nun zwar bekannt, dass eine saure Lösung von Ammoniumnitrit intensiver zersetzt wird als eine neutrale oder alkalische[1]), aber so geringe Spuren von Ammoniak könnten wohl keinen beträchtlichen Einfluss auf die Stickstoffentwickelung ausüben. Immerhin war es nötig, durch besondere Versuche mit Ammoniakzusatz diesen Einfluss zu prüfen.

Als die auf 70° erwärmte 0·6-molare Ammoniumnitritlösung (20 ccm) einen Zusatz von 0·1 g Ammoniak enthielt, entwickelte sich überhaupt kein Stickstoff; als in einem zweiten Versuche die Menge des freien Ammoniaks auf 0·01 g herabgemindert wurde, entwickelten sich in der Minute nur etwa 0·03 ccm; in einem dritten Versuche mit 0·001 g NH_3 wurden 0·4 ccm Stickstoff in der Minute aus 0·6-molarer Ammoniumlösung entwickelt (gegen 1·11 ccm in neutraler Lösung).

Also schon 1 mg NH_3, etwa $^1/_{800}$ der Ammoniumnitritmenge, setzt die Stickstoffentwickelung auf fast $^1/_3$ herab. Wie lässt sich dieser ausserordentliche Einfluss des Ammoniaks erklären?

Die Ammoniumsalze sind in wässeriger Lösung ein wenig hydrolytisch dissociiert, zumal bei höheren Temperaturen. Nehmen wir an, dass die in der wässerigen Ammoniumnitritlösung sicher vorhandene freie salpetrige Säure die Stickstoffentwickelung bewirkt, so ist die

[1]) Vergl. z. B. Sörensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 33.

Wirkung sehr kleiner Mengen freier Base erklärlich, weil ja die Menge der freien salpetrigen Säure ebenfalls sehr gering ist.

Dass freie salpetrige Säure als starkes Oxydationsmittel (sie führt schweflige Säure in Schwefelsäure über u. s. w.) aus Ammoniumsalzen Stickstoff entwickeln kann, ist anzunehmen. Ebenso wie Chlorkalklösung mit einer Lösung von Ammoniumsulfat gemischt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders beim Erwärmen einen reichlichen Strom von Stickstoff entwickelt, ebenso wie Jodsäure und Selendioxyd aus Ammonsalzen Stickstoff frei machen, so wird in gleicher Weise auch salpetrige Säure dazu fähig sein.

Als ich die aus Natriumnitritlösung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten braunen Dämpfe in warme (70—75°) Ammonsulfatlösung einleitete, erhielt ich in zwei Stunden etwa 60 ccm Stickstoff.

Während ein Ammoniakzusatz die Menge der freien salpetrigen Säure vermindert, so macht umgekehrt ein Zusatz von Schwefelsäure aus dem Ammoniumnitrit salpetrige Säure frei. Ist die freie salpetrige Säure Ursache der Stickstoffentwickelung, so muss schon durch einen sehr kleinen Schwefelsäurezusatz die Stickstoffentwickelung stark vermehrt werden. Tabelle 19 beweist die Richtigkeit dieser Folgerung.

Tabelle 19.

Einfluss von Säurezusatz.

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	70°			75°		
	ohne Zusatz	+ 2 mg H_2SO_4	+ 5 mg H_2SO_4	ohne Zusatz	+ 1 mg H_2SO_4	+ 1 mg Bernsteinsäure
0·6	1·11	2·50	5·85	1·96	2·55	2·20
0·55	0·83	1·79	3·80	1·40	1·85	1·58
0·5	0·61	1·27	2·65	1·00	1·35	1·20
0·45	0·45	0·92	1·80	0·70	0·96	0·87

Tabelle 20 giebt die bei Zusatz von Ammoniak insgesamt erhaltenen Daten:

Tabelle 20.

Zusatz von Ammoniak.

Molarität der NH_4NO_2-Lösung	70°				75°		
	Ohne Zusatz	+ 0·25 mg NH_3	+ 1 mg NH_3	+ 10 mg NH_3	Ohne Zusatz	+ 0·25 mg NH_3	+ 1 mg NH_3
0·6	1·11	0·70	0·4	0·03	1·96	1·30	0·70

Nehme ich an, dass die freie salpetrige Säure die Stickstoffentwickelung verursacht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot \frac{1}{m} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

erstlich proportional der **Konzentration der freien salpetrigen Säure** zu setzen.

Womit reagiert aber die freie salpetrige Säure? Nur mit dem freien Ammoniak jedenfalls nicht. Abgesehen von anderen Gründen, würde dann die starke Reaktionsverzögerung durch Ammoniakzusatz unerklärt bleiben; denn wenn auch die Konzentration der freien Säure durch diesen Zusatz vermindert wird, so wird andererseits die Konzentration des Ammoniaks vermehrt, und das Produkt beider Konzentrationen bleibt ungeändert.

Reagiert die salpetrige Säure mit den Kationen $NH_4^{\cdot}$ oder nur mit dem nichtdissociierten NH_4NO_2? Die Anwesenheit der freien Ionen scheint für die Stickstoffentwickelung nicht notwendig zu sein, denn sie geht nicht nur in Lösungen vor sich, sondern auch wenn man Ammoniumsalze trocken mit Oxydationsmitteln ($K_2Cr_2O_7$ u. s. w.) erhitzt. Ich will deshalb annehmen, dass die salpetrige Säure entweder nur mit dem nichtdissociierten NH_4NO_2 oder mit dem gesamten Ammoniumnitrit, gespalten oder nicht gespalten, reagiert.

Da der elektrolytische Dissociationsgrad des Salzes[1]) innerhalb der benutzten Verdünnungsgrenzen sich wahrscheinlich nicht sehr stark ändert, so kann ich in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit in roher Annäherung der Konzentration des Salzes proportional setzen. Dann wird:

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = \text{konst.}\, c_{NH_4NO_2} \cdot c_{HNO_2}.$$

Für neutrale wässerige Lösungen von Salzen aus schwacher Base und starker Säure ist die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen freien Säure der Quadratwurzel aus der Salzkonzentration proportional[2]):

$$c_{\text{Säure}} = \text{konst.}\, c_{\text{Salz}}^{0.5}.$$

Demnach haben wir:

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = \text{konst.}\, c_{NH_4NO_2} \cdot c_{NH_4NO_2}^{0.5} = \text{konst.}\, \underline{c_{NH_4NO_2}^{1.5}}.$$

Bei der Berechnung der Konzentration der freien Säure ist das Salz als elektrolytisch vollkommen dissociiert angenommen worden, was bei den in unserem Falle angewandten Konzentrationen nicht statthaft ist; daher ist der Exponent 1·5 wohl zu hoch.

Da die geringe Menge freien Ammoniaks, die nach langem Erhitzen

---

[1]) Leider lässt sich die Leitfähigkeit von Ammoniumnitritlösungen bei den Temperaturen meiner Versuche nicht gut messen. Bei einer Gefrierpunktsbestimmung nach **Beckmann** erhielt ich für 0·6-molare Ammoniumnitritlösung: $i = 1{\cdot}82$.

[2]) Vergl. z. B. **van't Hoff**, Vorlesungen **1**, 122ff.

in der wässerigen Ammoniumnitritlösung vorhanden ist, die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt, so musste ich, um die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit bei kleineren Konzentrationen festzustellen, jedesmal mit frisch bereiteten Lösungen operieren.

Auf diesem Wege wurden folgende Resultate bei 80° gefunden:

20 ccm 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung entwickelten in einer Minute **3·2** ccm Stickstoff.

Die gleiche Gewichtsmenge Ammoniumnitrit in **40** ccm gelöst, entwickelte in einer Minute **1·47** ccm (aus 40 ccm Lösung).

Die gleiche Gewichtsmenge in **80** ccm gelöst, entwickelte in einer Minute **0·63** ccm (aus 80 ccm Lösung).

In der Gleichung $\dfrac{\frac{\Delta c_1}{\Delta t}}{\frac{\Delta c_2}{\Delta t}} = \left(\dfrac{c_1}{c_2}\right)^x$ ist dann einmal:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 3{\cdot}2, \qquad \frac{\Delta c_2}{\Delta t} = 1{\cdot}47,$$
$$c_1 = 0{\cdot}6, \qquad c_1 = 0{\cdot}3,$$

ein anderes Mal:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = 1{\cdot}47, \qquad \frac{\Delta c_2}{\Delta t} = 0{\cdot}63,$$
$$c_1 = 0{\cdot}3, \qquad c_2 = 0{\cdot}15$$

einzusetzen. Dann wird:

$$\frac{3{\cdot}2}{1{\cdot}47} = \left(\frac{0{\cdot}6}{0{\cdot}3}\right)^{x_1}, \qquad \frac{1{\cdot}47}{0{\cdot}63} = \left(\frac{0{\cdot}3}{0{\cdot}15}\right)^{x_2},$$

und:

$$x_1 = 1{\cdot}12, \qquad x_2 = 1{\cdot}22.$$

Der Exponent x scheint mit steigender Verdünnung zuzunehmen.

Das experimentelle Ergebnis steht also nicht im Widerspruch mit der theoretischen Ableitung, welche den Exponenten zu höchstens 1·5 ergab.

Unter Berücksichtigung des Einflusses des entstehenden Ammoniaks berechnete ich für 75° folgende Werte von $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ (bezogen auf 20 ccm Lösung):

Tabelle 21 (75°).

Berechnete Werte für reine NH_4NO_2-Lösung.

molar	0·6	0·55	0·5	0·45	0·4	0·35	0·3
$\frac{\Delta v}{\Delta t}$	1·96	1·62	1·32	1·06	0·83	0·69	0·45

Nachdem wir nun erkannt haben, dass die freie salpetrige Säure eine so wichtige Rolle bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits spielt,

wollen wir auf Grund dieser Erkenntnis noch einmal die Wirkungen erörtern, welche der Zusatz von anderen Salzen auf die Stickstoffentwickelung ausübt.

Ammoniumsulfat erhöht die Geschwindigkeit; Angeli und Boeris erklären diese Thatsache durch die Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation des Ammoniumnitrits. Als ich überschlägig mit Benutzung der für Ammoniumnitrat gültigen Daten berechnete, um wieviel durch die Einführung von 1·6, bezw. 3·2 g $(NH_4)_2SO_4$ die Dissociation des Ammoniumnitrits zurückgedrängt wird, erhielt ich eine leidliche Bestätigung der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des nicht dissociierten Anteils proportional ist.

Hierbei könnte man aber einwenden, dass das Ammoniumsulfat selber mit der freien salpetrigen Säure reagieren kann, wenn auch schwieriger als Ammoniumnitrit. Nehmen wir diesen gewiss eintretenden Fall an, dass in unserer Lösung ein (bezw. zwei) Molekül HNO_2 mit einem Molekül $(NH_4)_2SO_4$ reagiert. Bei dieser Reaktion verschwindet ein (bezw. zwei) Molekül HNO_2. Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muss sich ein bisher nicht dissociiertes Ammoniumnitritmolekül spalten. Da ist nun wahrscheinlich, dass im Augenblicke seiner Bildung (in statu nascendi) dieses neue Molekül freie salpetrige Säure mit dem kathodischen Anteil reagiert, von dem es sich gerade trennt, der ihm also räumlich am nächsten ist. Darauf muss sich ein neues Ammoniumnitritmolekül spalten u. s w. Die Reaktion wird sich also im wesentlichen auf die Ammoniumnitritmoleküle beschränken.

Was die Wirkung des Natriumnitrits anlangt, so ist sie grösser als der Berechnung des Dissociationsrückganges entspricht; durch das Natriumnitrit wird aber auch die Konzentration der freien salpetrigen Säure vermehrt, da die wässerige Lösung des Natriumnitrits ein wenig hydrolytisch gespalten ist.

Was die vermindernde Wirkung der Salze, die weder $NH_4^{\cdot}$, noch NO_2' enthalten, anbetrifft, so war schon früher darauf hingewiesen, dass durch Zusatz dieser Neutralsalze die Konzentration des Ammoniumnitrits vermindert wird, weil sich nicht dissociiertes KNO_2, bezw. $NaNO_2$, bezw. $Mg(NO_2)_2$ bildet.

Durch diese Zusätze wird aber auch die Konzentration der freien salpetrigen Säure direkt beeinflusst; betrachte ich diesen zweiten Einfluss allein, so ergiebt sich folgendes:

Als Salz der stärksten Base ist das durch doppelte Umsetzung entstandene KNO_2 viel weniger hydrolytisch dissociiert als NH_4NO_2; deshalb wird durch Zusatz eines Kaliumsalzes die Menge der freien

salpetrigen Säure und damit die Reaktionsgeschwindigkeit stark vermindert. Natriumnitrit ist schon etwas stärker hydrolytisch gespalten als Kaliumnitrit und Magnesiumnitrit noch stärker als Natriumnitrit. Also werden Natriumsalze stärker erniedrigen als Magnesiumsalze, am stärksten aber Kaliumsalze wirken, was das Experiment bestätigt.

Dass Sulfate stärker erniedrigen als Chloride und Nitrate, hängt vielleicht damit zusammen, dass Schwefelsäure viel weniger elektrolytisch dissociiert ist als Salzsäure oder Salpetersäure. Die durch hydrolytische Dissociation entstehende freie Schwefelsäure bindet einen Teil der freien Wasserstoffionen und vermindert so ihrerseits die Konzentration der freien salpetrigen Säure.

Ist das Teilungsverhältnis der NO_2-Ionen zwischen dem Ammonium und der zugesetzten Base je nach dem zugesetzten Salze wesentlich verschieden, so kombinieren sich natürlich die verschiedenen Einflüsse in verschiedener Weise.

Gelegentlich habe ich auch einen Versuch mit Alkoholzusatz gemacht und folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 22 (70°).

Zusatz von 10% Alkohol.

Molarität	0·6	0·55	0·5
$\frac{\Delta v}{\Delta t}$	0·55	0·34	0·22

Schlüsse lassen sich aus diesen Zahlen schon aus dem Grunde nicht ziehen, weil chemische Einwirkung des Alkohols auf die freie salpetrige Säure anzunehmen ist.

Aus dem Einflusse, den der Zusatz einer bestimmten Säuremenge auf die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung ausübt, können wir die Konzentration der freien salpetrigen Säure in der neutralen Ammoniumnitritlösung und damit den Grad der hydrolytischen Dissociation berechnen.

Bei 75° erhöht der Zusatz von 1 mg H_2SO_4 (auf 20 ccm 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung) die Stickstoffentwickelung von 1·96 auf 2·55 ccm, das ist um $^3/_{10}$. Nehme ich an, dass durch diesen Zusatz die Menge der freien salpetrigen Säure um $^3/_{10}$ vermehrt wird, so ist, weil 1 *mg* H_2SO_4 in 20 ccm einer 0·001 normalen Säurelösung entspricht, die neutrale 0·6 molare Ammoniumnitritlösung in Bezug auf HNO_2

$$0·001 . ^{10}/_3 = 0·0033\text{-norm. (bei } 75^0).$$

Das heisst also: 0·55 % des Ammoniumnitrits sind bei 75° hydrolytisch gespalten.

Bei 70° erhöht der Zusatz von 2 mg H_2SO_4 die Stickstoffentwickelung von 1·11 auf 2·50 ccm, d. h. um das 1·3-fache. Dann wäre die neutrale Lösung bei 70° in Bezug auf HNO_2 $\frac{0{\cdot}002}{1{\cdot}3} = \mathbf{0{\cdot}0015}$-norm.

Die neutrale Lösung enthält also bei 75° etwa doppelt so viel freie salpetrige Säure als bei 70°, was mit der Zunahme der Geschwindigkeit auf beinahe das Doppelte annähernd übereinstimmt.

Die Voraussetzung dieser Berechnung ist, dass die zugesetzte Schwefelsäure als völlig elektrolytisch dissociiert betrachtet werden kann, was nur angenähert richtig ist. Bernsteinsäure ist auch bei starker Verdünnung bei weitem nicht ganz dissociiert und wirkt deshalb viel schwächer auf die Stickstoffentwickelung ein.

Was die Einwirkung des Ammoniaks anbetrifft, so ist zu erwarten, dass die Beziehung:

$$\text{freie Base} \times \text{freie Säure} = \text{konst.}$$

erfüllt wird, dass also durch Verdoppelung der Konzentration des Ammoniaks die Konzentration der freien salpetrigen Säure und damit die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung auf die Häfte vermindert wird.

Nenne ich x die Menge des in 20 ccm neutraler 0·6-prozentiger Ammoniumnitritlösung vorhandenen freien Ammoniaks, a die zugesetzte Menge Ammoniak, Δ_x und Δ_{x+a} die bezüglichen Geschwindigkeiten, so würde sich verhalten:

$$\frac{x+a}{x} = \frac{\Delta_x}{\Delta_{x+a}}.$$

Bei Zusatz von b mg NH_3 wird sein:

$$\frac{x+b}{x} = \frac{\Delta_x}{\Delta_{x+b}}.$$

Durch Kombination beider Gleichungen folgt:

$$\frac{a}{b} = \frac{\Delta_x - \Delta_{x+a}}{\Delta_x - \Delta_{x+b}} \cdot \frac{\Delta_{x+b}}{\Delta_{x+a}}.$$

Aus Tabelle 20 können wir entnehmen (bei 70°):

$a = 0{\cdot}25$ mg NH_3 $\quad \Delta_x = 1{\cdot}11$ ccm $\quad \Delta_{x+a} = 0{\cdot}70$ ccm
$b = 1$ mg NH_3 $\quad \Delta_{x+b} = 0{\cdot}4$ ccm.

Dann wird:

$$\frac{0{\cdot}25}{1} = \frac{1{\cdot}11 - 0{\cdot}70}{1{\cdot}11 - 0{\cdot}4} \cdot \frac{0{\cdot}4}{0{\cdot}70} = \frac{0{\cdot}41 . 0{\cdot}4}{0{\cdot}71 . 0{\cdot}7} = \frac{0{\cdot}16}{0{\cdot}50}.$$

Bei 75° haben wir:

$a = 0{\cdot}25$ mg NH_3 $\quad \Delta_x = 1{\cdot}96$ $\quad \Delta_{x+a} = 1{\cdot}30$
$b = 1$ mg NH_3 $\quad \Delta_{x+b} = 0{\cdot}70$.

Dann wird:

$$\frac{0{\cdot}25}{1} = \frac{1}{4} = \frac{1{\cdot}96 - 1{\cdot}30}{1{\cdot}96 - 0{\cdot}70} \cdot \frac{0{\cdot}70}{1{\cdot}30} = \frac{0{\cdot}66 . 0{\cdot}70}{1{\cdot}26 . 1{\cdot}30} = \frac{0{\cdot}46}{1{\cdot}64}.$$

Die Gleichung ist also nicht streng erfüllt, sondern die Stickstoffentwickelung nimmt etwas langsamer ab, als die zugesetzte Menge Ammoniak zunimmt. Dies Resultat kann nicht überraschen, da ein Teil des Ammoniaks sich verflüchtigt, und zwar ein um so grösserer Teil, je grösser die Konzentration des Ammoniaks in der Lösung ist.

Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich:

$$x = \frac{\Delta_{x+a} . a}{\Delta_x - \Delta_{x+a}} = \frac{0{\cdot}70 . 0{\cdot}25}{1{\cdot}11 - 0{\cdot}70} \text{ mg } NH_3$$

$$0{\cdot}43 \text{ mg } NH_3 \text{ in 20 ccm bei } 70^0.$$

Das bedeutet, dass bei 70° die neutrale 0·6-molare Ammoniumnitritlösung in Bezug auf freien NH_3

$$\frac{0{\cdot}43 . 50}{17} = \mathbf{0{\cdot}0013} \text{ normal ist.}$$

Dies Resultat stimmt mit dem oben erhaltenen Werte für die Normalität in Bezug auf freie salpetrige Säure (0·0015) besser überein, als man in anbetracht der Schwierigkeiten der experimentellen Bestimmung, der Fehler, die durch die leichte Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure, die Verdampfung von Ammoniak und die theoretische Ungenauigkeit der Rechnung entstehen, billigerweise erwarten kann, und bildet eine sehr gute Bestätigung meiner Behauptung, dass die freie salpetrige Säure die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser bewirkt.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrits ist analog der Reaktion von anderen Ammoniumsalzen oder freiem Ammoniak mit Oxydationsmitteln wie unterchlorige Säure, Chlorgas u. s. w.; bei allen diesen Einwirkungen entsteht Stickstoff. Die Eigentümlichkeit der Zersetzung des Ammoniumnitrits besteht darin, dass durch die Reaktion das Oxydationsmittel immer wieder von neuem gebildet wird.

Man könnte hierbei die intermediäre Bildung einer Diazoverbindung annehmen, die sofort durch das Wasser verseift wird. Dann bietet sich eine schöne Analogie des in der vorliegenden Arbeit studierten Vorganges mit wohlbekannten Reaktionen der organischen Chemie.

Eine wässerige Lösung von Hydroxylaminnitrit verhält sich ebenso wie Ammoniumnitrit, ein kleiner Zusatz von freiem Ammoniak oder freiem Hydroxylamin verlangsamt beträchtlich die Gasentwickelung.

In diesem Falle ist das entwickelte Gas reines Stickoxydul, und die Temperatur lebhafter Zersetzung liegt nur wenig über Zimmertemperatur.

Zusammenfassung.

Für wässerige Ammoniumnitritlösung wird innerhalb der Temperaturgrenzen von 60—70° und der Konzentrationsgrenzen von 0·6 — 0·3-Molarität die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung bestimmt. Eine Temperaturerhöhung um 10° verdreifacht die Geschwindigkeit.

Bei dieser Reaktion wird der nichtdissociierte Teil des Ammoniumnitrits unter dem Einflusse der freien salpetrigen Säure in Stickstoff und Wasser zerlegt.

Ammoniumsulfatzusatz erhöht die Geschwindigkeit der Reaktion, weil dadurch die elektrolytische Dissociation des Ammoniumnitrits vermindert wird.

Natriumnitrit drängt die Dissociation zurück und vermehrt ausserdem die Konzentration der freien salpetrigen Säure.

Salze, die weder NH_4, noch NO_2' enthalten, vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit; am stärksten vermindern Kaliumsalze, nächstdem Natriumsalze, noch schwächer Magnesiumsalze; Sulfate vermindern stärker als Nitrate und Chloride. Diese Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit beruht sowohl auf Verminderung der Konzentration des Ammoniumnitrits als auch auf Verminderung der Konzentration der freien salpetrigen Säure wegen der Verschiedenheit des Grades der hydrolytischen Dissociation.

Sehr kleine Mengen von Ammoniak vermindern sehr stark die Reaktionsgeschwindigkeit, sehr kleine Säuremengen erhöhen sie sehr bedeutend. Aus dem Grade der Beeinflussung wird berechnet, dass in 0·6-molarer wässeriger Lösung das Ammoniumnitrit bei 75° zu etwa $^1/_2$ %, bei 70° zu etwa $^1/_4$ % in freie Säure und Base gespalten ist.

Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium der königl. Techn. Hochschule, den 26. August 1901.

Über passives Eisen.

Von

Alexis Finkelstein.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Hoffnung unternommen, durch Anwendung einiger neuer Methoden etwas zur Aufklärung der Passivität des Eisens beitragen zu können. Es wurde erstens die Polarisationskapazität und der Widerstand passiven Eisens nach der Nernstschen Methode bestimmt. Zweitens wurden Potentiale von Eisen gegen verschiedene Elektrolyte gemessen. Drittens wurden Zersetzungskurven von Eisenlösungen und an Eisenelektroden aufgenommen. In einem letzten Abschnitt finden sich die Resultate zusammenhängend diskutiert[1]).

1. Polarisationskapazität und Widerstand passiven Eisens.

a. Allgemeines.

Die Methode, die ich angewendet habe, ist von Herrn Nernst[2]) erdacht und im Göttinger Institute ausgearbeitet und mehrfach angewendet worden[3]). Sie besteht darin, die elektrolytische Zelle in der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselströmen zu untersuchen, indem man ihren Widerstand mit einem Widerstand, ihre Kapazität mit einem Kondensator kompensiert. Eine polarisierbare Elektrode ist einem Kondensator nur dann gleichwertig, wenn keine irreversiblen Vorgänge an ihr geschehen, und wenn die elektromotorische Kraft der Polarisation proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge ist, also auch proportional der Menge der abgeschiedenen Stoffe. Diese zwei Bedingungen werden nie streng erfüllt, denn die elektromotorische Kraft ist logarith-

---

[1]) Litteratur s. die Dissertation des Verf. Göttingen 1901.

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894).

[3]) Gordon, Wied. Ann. **61**, 1. — Scott, Wied. Ann. **67**, 388.



misch und nicht linear von der Konzentration abhängig. Trotzdem hat die Erfahrung gezeigt, dass man ein wohl ausgeprägtes Telephonminimum erhalten kann, wenn man mit schwachen Wechselströmen arbeitet, die Konzentrationsänderungen also ein so kleines Gebiet umfassen, dass darin der Logarithmus dem Numerus proportional gesetzt werden kann.

Im vorliegenden Falle waren drei Möglichkeiten vorauszusehen. Entweder die Elektrode aus passivem Eisen ist zu kompensieren durch einen Kondensator mit mässiger Kapazität und nebengeschaltetem Widerstand; dann ist sie ein wahrer Kondensator mit einem schwer leitenden Oxyd als Dielektrikum. Oder sie ist zu kompensieren durch einen Kondensator mit grosser Kapazität ohne nebengeschalteten Widerstand, dann verhält sie sich wie eine Elektrode aus Platin oder anderem Edelmetall. Oder sie ist überhaupt nicht zu kompensieren, dann ist zu vermuten, dass nicht umkehrbare Vorgänge mitspielen.

Der Versuch ergab, dass eine Zelle, gebildet aus Salpetersäure mit Eisenelektroden, durch einen Kondensator von grosser Kapazität, ohne nebengeschalteten Widerstand, zu kompensieren ist, wenn die verwendeten Ströme sehr schwach sind. Die Lage des Minimums lässt sich dann auf einige Tausendstel genau feststellen. Die Kapazität ist zunächst noch von der Stromdichte abhängig. Zwei Elektroden von 0·1 qcm Fläche wurden in Salpetersäure spez. Gew. 1·400 gebracht, und ihre Kapazität wurde gemessen, während das Induktorium mit verschiedenen Widerständen kurzgeschlossen war.

Widerstand des Kurzschlusses	Kapazität
0·007 ω	5·87 Mikrofarad
0·004	5·91
0·0012	6·06
0·0010	6·11

Geringer konnte der Widerstand des Kurzschlusses nicht gemacht werden, weil der Ton des Telephons sonst unhörbar wurde. Dass aber die Kapazität von der Stromdichte unabhängig geworden war, beweisen folgende Messungen an Elektroden verschiedener Oberfläche:

(F = Oberfläche, c = Kapazität, C = Kapazität auf qcm in Mikrofarad).

F	c	C	
0·33 qcm	11·04	66·2	Salpetersäure 1·400
0·66	21·3	63·6	
0·33	9·40	56·4	Salpetersäure 1·400, von HNO_2 befreit
0·44	11·59	51·9	
0·33	9·10	54·6	

Für kurze Zeit konnte die Kapazität als unveränderlich angesehen werden. Zwei Messungen derselben Elektroden mit $^1/_2$ Stunde Zwischen-

zeit ergaben:

$$c = 5{\cdot}82 \text{ und } 5{\cdot}84.$$

Der Widerstand der Zelle musste durch einen hinter den Kondensator geschalteten Widerstand ausgeglichen werden. Das Minimum der Kapazitäten war nur dann scharf, wenn dieser Widerstand klein war ($< 40\,\omega$). Ein neben den Kondensator geschalteter Widerstand verschlechterte das Minimum.

Hieraus ergiebt sich, dass passives Eisen von keiner schlecht leitenden Oberflächenschicht bedeckt ist, und dass es für die angewandten Ströme eine umkehrbare Elektrode bilden kann. In seinem Verhalten, sowie in der Grössenordnung der Kapazität, gleicht es einem Edelmetall. Die Zahlen, die Gordon[1]) und Scott[2]) für Platin und Gold gefunden haben, liegen zwischen 10 und 150 in Mikrofarad auf den qcm. Anodisch polarisiertes Platin insbesondere hat nach Scott 50—70 Mf./qcm. Anodisch polarisiertes Aluminium dagegen, das wirklich von einer schlecht leitenden Schicht bedeckt ist, zeigt Kapazitäten < 10 Mf./qcm.

b. Abhängigkeit der Kapazität vom Elektrolyten.

Dieselben Elektroden wurden nacheinander in Salpetersäure verschiedener Dichte S gemessen; zwischen zwei Messungen wurden sie jedesmal schnell abgespült.

S	c
1·400	9·45
1·350	9·41
1·400	9·39
1·400	22·2
1·470	22·1
1·350 (eisenhaltig)	9·34
1·400 (eisenhaltig)	9·29
1·400 rein	9·29
1·350 rein	9·25
(Natriumacetat)	(7·16)

Diese Messungen mussten schnell gemacht werden, denn die Kapazität blieb nicht konstant. In Natriumacetat fiel sie besonders rasch und stossweise, nahm plötzlich wieder zu und betrug nach einiger Zeit 79 Mf. Das Eisen war jetzt aktiv, und der elektromotorisch wirksame Vorgang hatte sich augenscheinlich geändert.

Sehen wir von den Zahlen im Natriumacetat ab, so ergiebt sich, dass die Kapazität vom Elektrolyten unabhängig ist, solange der Zu-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

stand des Eisens derselbe ist. Sekundär allerdings ändert sich der Zustand des Eisens langsam je nach der Natur der umspülenden Lösung. Daraus ist zu schliessen, dass das elektromotorisch wirksame Ion entweder in allen untersuchten Lösungen die gleiche Konzentration hat oder seine Konzentration beim Stromdurchgang nicht ändert. Das zweite ist der Fall beim Sauerstoffion, denn das Wasser bildet ein Reservoir, das mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verschwindende Sauerstoffionen nachliefert und neu entstehende aufnimmt. Passives Eisen ist also als eine Sauerstoff- und nicht als eine Eisenelektrode anzusehen, was damit in Übereinstimmung steht, dass Sauerstoff daraus entwickelt wird, und kein Eisen in Lösung geht. Ferner ist zu schliessen, dass der Sauerstoff in veränderlicher Konzentration darin enthalten ist, denn sonst wäre die Elektrode unpolarisierbar und die Kapazität unendlich. Wenn man also annimmt, dass eine schützende Oxydhaut vorhanden ist, so muss man ihr die Fähigkeit zuschreiben, Sauerstoff zu lösen.

c. Abhängigkeit der Kapazität vom Zustand des Eisens.

Je stärker das Oxydationsmittel ist, mit dem Eisen passiviert wird, desto stärker und beständiger ist die Passivität, desto konzentrierter also wahrscheinlich die Sauerstoffbeladung. Andererseits sollte die Kapazität der Sauerstoffkonzentration in der Elektrode direkt proportional sein, also im selben Sinne wachsen, wie die Stärke der Passivierung. Die Messungen bestätigen diese Vermutung, aber der quantitativen Vergleichung steht die Schwierigkeit entgegen, dass die Kapazität nie konstant wird. Passives Eisen scheint mit der passivierenden Flüssigkeit nie im Gleichgewicht zu sein.

Elektroden aus weichem Eisendraht, von 0·33 qcm Oberfläche, gaben in Säure vom spezifischen Gewicht S folgende Einstellungen.

S	21. Jan.	22. früh	mittags	abends	23.	abends	24.
1·300	44·2	52·8	54·1	51·8	49·4	47·3	45·5
1·350	67·3	68·1	65·0	61·8	55·1	53·5	48·5
1·400	85·5	74·8	69·5	66·2	57·5	54·2	50·7
1·450	70·8	83·6	88·3	73·3	61·7	59·7	
1·500	58·9	88·5	82·0	78·5			

Die Kapazität steigt zuerst, indem sich die Sauerstoffbeladung langsam ausbildet, geht durch ein Maximum und fällt darauf langsam und gleichmässig, vermutlich infolge von Oberflächenverminderung, denn die Elektroden lösen sich gleichzeitig langsam auf. Nach 24 Stunden war in den verschiedenen Säuren die Kapazität, berechnet nach der ursprünglichen Oberfläche:

S	C
1·300	51·5 Mikrofarad/qcm
1·350	60·0
1·400	66·2
1·450	69·8
1·500	74·8

Je stärker die Säure, desto grösser die Kapazität.

Die Säure 1·400 wurde von salpetriger Säure durch Harnstoff befreit, was ihre chemische Wirksamkeit vermindert. Sie gab dann kleinere Kapazitäten, nach 24 Stunden $C = 53 \cdot 6$ statt 66·2. Auch in dieser Säure löste sich das Eisen.

Andere Versuchsreihen gaben ähnliche Resultate. In Merkuronitrat schien die Kapazität konstant zu werden, die Elektrode löste sich nicht; aber nach einigen Tagen bedeckte sie sich mit einer dunklen, schlecht leitenden Schicht, und die Kapazität war nicht mehr zu bestimmen.

Eisen, das mit Fe_3O_4 bedeckt ist, ist nicht passiv. Man kann es erhalten, indem man Eisen in Eisennitrat zur Kathode macht. Es bildet sich ein dichter, schwarzer Niederschlag, der die Elektrode einhüllt. Er ist in konzentrierter Salpetersäure unlöslich, von seiner Zusammensetzung überzeugte ich mich durch Analyse. Ein solcher Eisendraht verhält sich in der Brücke wie eine Elektrode aus unedlem Metall, mit grosser, schwer zu bestimmender Kapazität. Angelaufenes Eisen verhält sich ähnlich.

2. Elektromotorisches Verhalten des Eisens.

a. Eisen gegen Komplexsalze.

Wenn passives Eisen eine Sauerstoffelektrode ist, so muss seine elektromotorische Kraft von der Sauerstoffionenkonzentration in der Lösung abhängig und von der Eisenionenkonzentration unabhängig sein. Die Konzentration der Sauerstoffionen ist in weiten Grenzen veränderlich durch Veränderung des Säuretiters, die der Eisenionen durch Zusatz eines Komplexbildners wie Cyankalium. Als Vorversuch wurde der Einfluss der Komplexbildung auf die elektromotorische Kraft gewöhnlichen, nicht passiven Eisens untersucht, denn auch hierüber liegt kein Material vor. Es ergab sich:

Eisen gegen norm. Ferrosulfat	+ 0·26
„ „ „ Cyankalium	— 0·20

Die Elektrode bestand aus weichem Eisendraht, bis an die Spitze mit Paraffin überzogen. Gemessen wurde nach Poggendorff, gegen eine Kalomelnormalelektrode, mit dem Galvanometer oder dem Kapillar-

elektrometer als Nullinstrument. Alle Spannungen sind auf Wasserstoff $= 0{\cdot}0$ bezogen und in Volt gegeben.

Statt dass also die elektromotorische Kraft des Eisens wüchse, wenn man seine Ionen durch Komplexbildung wegnimmt, wie die Theorie verlangt, und wie es bei allen anderen Metallen der Fall ist, fällt sie, und zwar um mehr als 0·4 Volt. Die Konzentration der Eisenionen in den Eisendoppelcyaniden ist sehr klein, Ferro- und Ferricyankalium gelten geradezu als Typen komplexer Salze.

Es wurde nun geprüft, ob der Zusatz von Fällungsmitteln für Eisen die elektromotorische Kraft erhöht:

Eisen	gegen	Ammoniak	= + 0·23
„	„	$(NH_4)_2S$	= + 0·25
„	„	K_3FeCy_6	= + 0·09
„	„	K_4FeCy_6	= + 0·10
(„	„	$FeSO_4$	= + 0·26)

Eisen, das in KCN-Lösung getaucht, dann abgespült worden war, gab gegen:

K_3FeCy_6	— 0·38
K_4FeCy_6	— 0·57

Cyankalium passiviert also das Eisen. Die Passivität ist zu schwach, um das Eisen vor dem Angriff in Salpetersäure zu schützen, ist auch schnell vergänglich, ist aber deutlich und jedenfalls weder durch Bildung einer Oxydschicht, noch durch Sauerstoffbeladung zu erklären, denn Cyankalium ist ein mittelstarkes Reduktionsmittel.

Eisen, irgendwie passiviert und in eine Eisenlösung gebracht, verliert seine Passivität sofort, es wäre denn ein Oxydationsmittel anwesend.

b. Eisen gegen Mischungen von Ferri- und Ferrosalz.

Das eben geschilderte, gänzlich abnorme Verhalten des Eisens lässt sich in Verbindung bringen mit Beobachtungen, die von den Herren Nichols und Franklin[1]) und später von Herrn Bucherer[2]) gemacht worden sind. Danach ist eine Eisenelektrode negativer gegen eine Ferrisalz-, als gegen eine gleich konzentrierte Ferrosalzlösung. In der Kette: *Fe* | Ferrisalz | Ferrosalz | *Fe* fliesst der Strom im Sinne der Oxydationskette von rechts nach links, unter Umständen entgegen der Konzentrationskette. In der That, wenn der Potentialsprung an der Elektrode nicht nur von der Konzentration der Ionen, sondern auch von ihrem Oxydationszustand abhängt, muss man Verhältnisse erwarten, die

[1]) Americ. Journ. of Science **25**, 290.

[2]) Wied. Ann. **58**, 564.

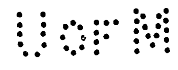
von den gewöhnlichen abweichen. Es wurde deswegen versucht, die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von dem Oxydationszustand der Lösung, bei gleichbleibender Gesamtkonzentration an Eisen, festzustellen.

Dabei zeigte sich zunächst, dass nicht nur die in das stärker oxydierte Gemisch tauchende Elektrode stets die negativere war, sondern dass auch ihr Potential andauernd in unregelmässigem Tempo sank. Dabei löste sie sich auf. Es hatte den Anschein, als ob die Elektrode die ihr anliegende Schicht der Lösung reduzierte und dabei selbst edler wurde; dass dann durch Diffusion und Strömungen frische an Ferrisalz reiche Lösung zur Elektrode gelangte und durch sie wiederum reduziert würde, wodurch die Elektrode abermals edler wurde. Es wurde versucht, diese unregelmässigen Wirkungen durch kräftiges, gleichmässiges Rühren zu ersetzen. Ein Heissluftmotor, der 300 Touren in der Minute machte, fasste die Elektrode und bewegte sie in der Flüssigkeit herum. Thatsächlich stellte sich dann in wenigen Minuten ein konstanter Wert des Potentials ein, wenigstens wenn die Lösung nicht zu reich an Ferrisalz war.

Es wurden jetzt Lösungen von $FeCl_2$ und $FeCl_3$ dargestellt, weil diese Salze nach den Untersuchungen von Herrn Peters[1]) ähnlich dissociiert sind. Sie wurden in verschiedenem Verhältnis gemischt, so dass das Volum der Mischung immer 100 ccm war. Die Eisenmenge, die sich während der Dauer eines Versuches auflöste, konnte immer gegen die schon in Lösung vorhandene vernachlässigt werden. Der Säuretiter aller Lösungen war 0·02-norm. HCl. Als Elektroden dienten dünne Drähte, bis auf ihre Spitze mit Paraffin überzogen. Die Flüssigkeitskette zwischen der KCl-Lösung der Normalelektrode und dem saueren Gemisch wurde vernachlässigt, ihr Wert berechnet sich zu 1—2 Millivolt. Alle Messungen wurden bei 17° ausgeführt.

In der Tabelle sind drei der erhaltenen Beobachtungsreihen angeführt und in den Kurven 1—3 dargestellt. Wie man sieht, verhalten sich verschiedene Eisensorten sehr verschieden. Ich verzichte deshalb auf die Wiedergabe weiteren Beobachtungsmaterials, das qualitativ nichts Neues lehren würde, während eine eingehende quantitative Vergleichung der Eisensorten nicht in meinem Plane lag. Alle Zahlen der Tabelle sind Mittelwerte mehrerer Messungen, die sehr gut miteinander übereinstimmen, solange man dieselbe Elektrode benutzt; die Unterschiede hielten sich dann unterhalb 0·001 Volt. Aber schon verschiedene Stücke

[1]) Diese Zeitschr. **26**. 193 (1898).



desselben Drahtes geben Werte, die sich bis 0·01 Volt voneinander unterscheiden. Es ist gleichgültig, ob man eine Elektrode aus schwacher in stärker oxydierte Lösung bringt oder umgekehrt.

Tabelle 1.

Fe···	*Fe*··	Gesamtkonzentration 0·01-norm.,		0·1-norm.
		Weiches Eisen	Hartes Eisen	Hartes Eisen
0	100	+ 0·260	+ 0·212	+ 0·309
10	90	0·248	0·181	0·218
20	80	0·246	0·167	0·133
30	70	0·244	0·160	0·111
40	60	0·233	0·154	0·093
50	50	0·232	0·150	0·022
60	40	0·236	0·140	— 0·010
70	30	0·233	0·142	— 0·054
80	20	0·232	0·131	— 0·09
90	10	0·230	0·118	— 0·23
100	0	0·223	0·004	

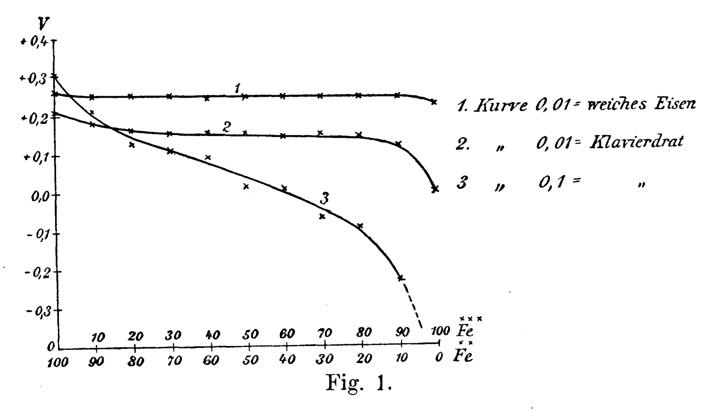


Fig. 1.

Diese Kurven lehren, dass sich Eisen in Ferrilösung passivieren ässt, weiches Eisen — galvanisch niedergeschlagenes verhält sich ebenso — schwierig, hartes leichter, beide gradweise entsprechend dem Mischungsverhältnis von Ferro- und Ferrisalz. Die Passivität bleibt um mehr als ein Volt hinter der zurück, die Eisen in Salpetersäure annimmt, schützt es nicht vor Auflösung und geht schnell vorüber. Indessen zeigt sich, dass in Lösungen mit grossem Überschuss von Ferrisalz die Kurve der elektromotorischen Kräfte besonders steil abfällt. Dabei sind diese Werte zwischen 90 und 100 % Ferrisalz mit einem prinzipiellen Fehler behaftet. Sie sind nämlich von der Rührgeschwindigkeit abhängig. Eine geringe Beschleunigung im Gang des Motors, die sonst ohne Einfluss war, liess sie sinken, eine Verzögerung steigen. Offenbar war die Be-

wegung nicht schnell genug, um das entstehende Ferrosalz von der Elektrode wegzuspülen, die Potentiale sind zu hoch.

c. Passivität.

Will man diesen prinzipiellen Fehler vermeiden und das wahre Potential des Eisens gegen ferrisalzreiche Lösungen kennen lernen, so muss man ein Mittel ausfindig zu machen suchen, dass die verschwindenden $Fe^{\cdots}$-Ionen schneller nachliefert, als die Rührung. Ein solches könnte darin bestehen, einen Komplexbildner zuzusetzen, womöglich einen, der sowohl Ferri- als Ferroionen komplex macht; denn ein solcher würde mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verschwindende Ferriionen nachliefern und entstehende Ferroionen aufnehmen. Oben war davon die Rede, dass Cyankalium thatsächlich das Potential des Eisens stark herabdrückt, und es ist noch zu bemerken, dass dieses Potential durch eine Bewegung der Elektrode nicht beeinflusst wird.

Ein anderer Weg wäre, ein starkes Oxydationsmittel zuzusetzen, das die entstehenden Ferroionen sofort wieder in Ferriionen verwandelt. Diesen Versuch habe ich nicht gemacht, denn es ist die altbekannte Methode, Eisen zu passivieren.

Sonach scheint der passive Zustand des Eisens nirgends scharf vom aktiven unterschieden zu sein, wie auch Herr Hittorf findet. Er scheint das Endglied der Zustände zu sein, die Eisen annimmt, wenn man in der umgebenden Lösung das Konzentrationsverhältnis $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ stetig steigert. Mit den abnormen elektromotorischen Kräften, die Eisen gegen seine Komplexsalze zeigt, scheint sie eines Ursprungs zu sein.

3. Zersetzungskurven von Eisenlösungen.

Wenn passives Eisen wirklich eine echte metallische Modifikation ist, so muss die Möglichkeit vorhanden sein, es aus Ferrilösungen an der Kathode niederzuschlagen. Nun geben Ferrilösungen bekanntlich an der Kathode kein Eisen, sondern Ferrosalz, und erst wenn alles reduziert ist, schlägt sich Metall nieder. Über den Mechanismus der kathodischen Reduktion und Oxydation ist man noch wenig unterrichtet. Die Vorstellung einer direkten Umladung der Ionen sucht man zu vermeiden und macht die Hypothese einer vermittelnden Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung[1]). Es wurde versucht, durch Aufnahme kathodischer Zersetzungskurven von Ferrilösung und anodischer von Ferrolösung Klarheit über diese Vorgänge zu gewinnen. Die Methode

[1]) Vergl. Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie (3. Aufl.) 673.



war die gewöhnliche[1]). Die untersuchte Elektrode war eine blanke Platinspitze, ihr Potential wurde gegen eine Normalelektrode gemessen. Die Stromstärken sind in willkürlichen Einheiten gegeben. Figg. 2—4, Kurven 4—10, stellen die erhaltenen Resultate graphisch dar. Alle Lösungen waren $^1/_{10}$-norm. sauer.

1. $^1/_{10}$-norm. $FeCl_3$-Kathode.

ε	i	ε	i
— 0·939	0·01	— 0·953	0·02
— 0·840	0·07	— 0·857	0·06
— 0·815	0·11	— 0·811	0·10
— 0·802	0·23	— 0·804	0·18
— 0·775	0·42	— 0·798	0·24
— 0·762	0·71	— 0·785	0·36
— 0·748	1·18		
— 0·733	1·90		

Knickpunkt bei — 0·82.

2. $^1/_{100}$-norm. $FeCl_3$-Kathode.

ε	i
— 0·881	0·00
— 0·785	0·01
— 0·773	0·03
— 0·762	0·05
— 0·739	0·08
— 0·719	0·10
— 0·685	0·20
— 0·618	0·57
— 0·484	0·99
— 0·876	0·00
— 0·798	0·01
— 0·785	0·02
— 0·773	0·04
— 0·750	0·06
— 0·730	0·08
— 0·702	0·14
— 0·685	0·19
— 0·534	0·86
— 0·484	0·97

Knickpunkt bei — 0·97 Volt.

3. $^1/_{1000}$-norm. $FeCl_3$-Kathode.

— 0·910	0·00
— 0·785	0·01

[1]) Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547. — Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355. 373. 397. — Bose, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153.



ε	i
— 0·750	0·01
— 0·739	0·02
— 0·730	0·03
— 0·720	0·04
— 0·711	0·05
— 0·693	0·06
— 0·613	0·11
— 0·910	0·00
— 0·750	0·01
— 0·739	0·02
— 0·720	0·05
— 0·685	0·08
— 0·534	0·16
— 0·283	0·38

Knickpunkt bei — 0·75 Volt.

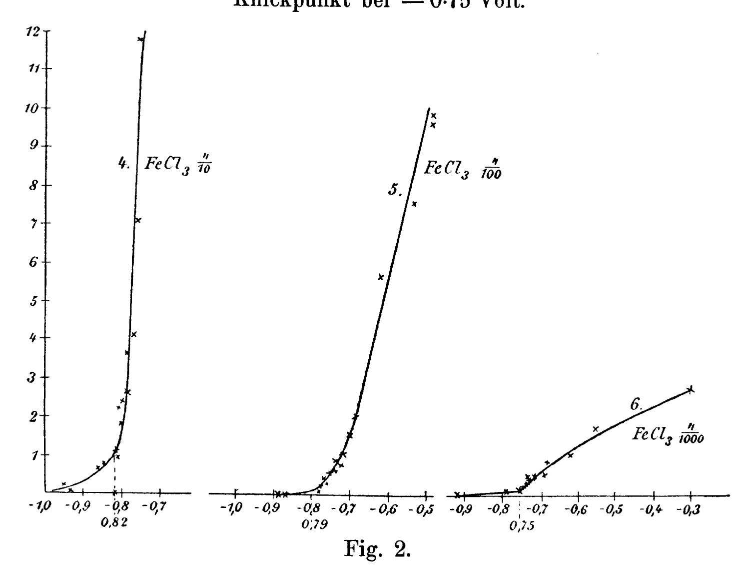


Fig. 2.

4. $^1/_{10}$-norm. K_3FeCy_6-Kathode.

ε	i	ε	i
— 0·921	0·00	— 0·921	0·00
— 0·785	0·00	— 0·730	0·02
— 0·750	0·02	— 0·719	0·02
— 0·711	0·03	— 0·702	0·04
— 0·702	0·07	— 0·6 3	0·08
— 0·693	0·08	— 0·685	0·11
— 0·685	0·10	— 0·669	0·17
— 0·677	0·15	— 0·649	0·27
— 0·669	0·17	— 0·618	0·71
		— 0·570	1·90

Knickpunkt bei — 0·72 Volt.

5. $^1/_{100}$-norm. K_3FeCy_6-Kathode.

ε	i	ε	i
— 0·953	0·00	— 0·685	0·02
— 0·811	0·00	— 0·669	0·05
— 0·798	0·00	— 0·662	0·08
— 0·785	0·01	— 0·655	0·10
— 0·685	0·03	— 0·642	0·16
— 0·677	0·03	— 0·630	0·25
— 0·669	0·04	— 0·618	0·30
— 0·662	0·07		
— 0·655	0·08		
— 0·642	0·12		
— 0·630	0·19		
— 0·618	0·26		
— 0·570	0·56		
— 0·534	1·46		

Knickpunkt bei — 0·69 Volt.

6. $^1/_{10}$-norm. $FeCl_2$-Anode.

— 0·634	0·02	— 0·636	0·00
— 0·649	0·04	— 0·662	0·06
— 0·669	0·05	— 0·693	0·08
— 0·685	0·06	— 0·730	0·11
— 0·702	0·08	— 0·773	0·19
— 0·719	0·11	— 0·842	0·45
— 0·739	0·14	— 0·911	1·13
— 0·785	0·21	— 0·953	1·77
— 0·811	0·26		
— 0·873	0·73		

7. $^1/_{1000}$-norm. $FeCl_2$-Anode.

— 0·730	0·00	— 0·857	0·11
— 0·739	0·02	— 0·953	0·21
— 0·750	0·03	— 1·090	0·28
— 0·769	0·03		
— 0·785	0·04		

Fig. 3.

Die anodischen Kurven sind von den kathodischen durchaus verschieden, die ersten zeigen keine ausgezeichneten Stellen, die zweiten dagegen wohl ausgeprägte Knickpunkte, die sich mit der Zehnerpotenz des Eisengehaltes um 0·03 Volt verschieben. Daraus ist zu schliessen, dass der Mechanismus der Oxydation von dem der Reduktion verschieden ist. Bei der Oxydation ist nicht wohl etwas anderes denkbar, als direkte Umladung oder Sauerstoffbeladung. Die Elektrode ist dann unangreifbar, und ihr Potential ist nach Herrn Peters[1]) gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{x}{1-x} + C.$$

Hier ist x der Bruchteil des Gesamtgehaltes an Eisen, der als Ferrosalz vorhanden ist. x ändert sich mit der Stromstärke, in erster Annäherung kann man dx proportional di setzen, folglich $\frac{d^2\varepsilon}{dx^2} = k\frac{d^2\varepsilon}{di^2}$. Nun ist ein Knickpunkt nichts weiter als ein Wert von ε, für den $\frac{d^2\varepsilon}{di^2}$ ein Minimum ist. Man sieht, dass seine Lage unabhängig von der Gesamtkonzentration des Eisens und unabhängig von der Richtung des Stromes sein muss, solange die Peterssche Formel gilt.

Bei der Reduktion kommt noch eine Vermittelung durch vorübergehend ausgeschiedenes Eisen in Betracht. In der That ist diese Annahme die einzige, die sich mit den erhaltenen Kurven in Übereinstimmung bringen lässt. Der Vorgang wäre so zu deuten, dass sich Eisen in einer edlen — passiven — Modifikation ausschiede und ausserordentlich schnell in die aktive überginge, die sich in der Ferrilösung unter Reduktion auflöste. Allerdings ist es mir weder an einer Platin-, noch an einer Goldelektrode möglich gewesen, eine Ausscheidung zu entdecken. Indessen wissen wir, dass Metallschichten elektromotorisch wirksam sein können, die noch weit unter der Grenze der Sichtbarkeit liegen[2]).

Wenn man der Genauigkeit der Methode so weit trauen darf, so kann man schliessen, dass dies abgeschiedene Eisen zweiwertig ist, oder wenigstens sein elektromotorisch wirksamer Bestandteil. Ferner ergiebt sich die Ferriionenkonzentration in $^1/_{10}$-norm. Ferricyankaliumlösung zu 10^{-5}, und in $^1/_{100}$-norm. zu 10^{-6}. Nach der Gleichung $FeCy_6''' = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,CN'$ sollte man erwarten, dass sie der siebenten Wurzel der Ferricyankaliumkonzentration proportional wäre.

---

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898).

[2]) Overbeck, Wied. Ann. **31**, 337.

Anodische Polarisation von Eisenelektroden.

Die anodische Zersetzungskurve von 0·2-normaler Schwefelsäure an einer Elektrode aus weichem Eisendraht hat folgendes Aussehen:

ε	i
+ 0·340	0·00
+ 0·229	0·18
+ 0·140	0·31
+ 0·055	0·55
+ 0·029	0·97
+ 0·080	1·14
— 0·182	1·33
— 0·283	1·59
— 0·383	1·75
— 0·486	2·20
— 0·556	2·24
— 0·564	0·01
— 0·700	0·01
— 1·283	0·01
— 1·63	0·01
— 1·68	0·04
— 1·73	0·10
— 1·78	0·27
— 1·84	0·59 (siehe Kurve 11).

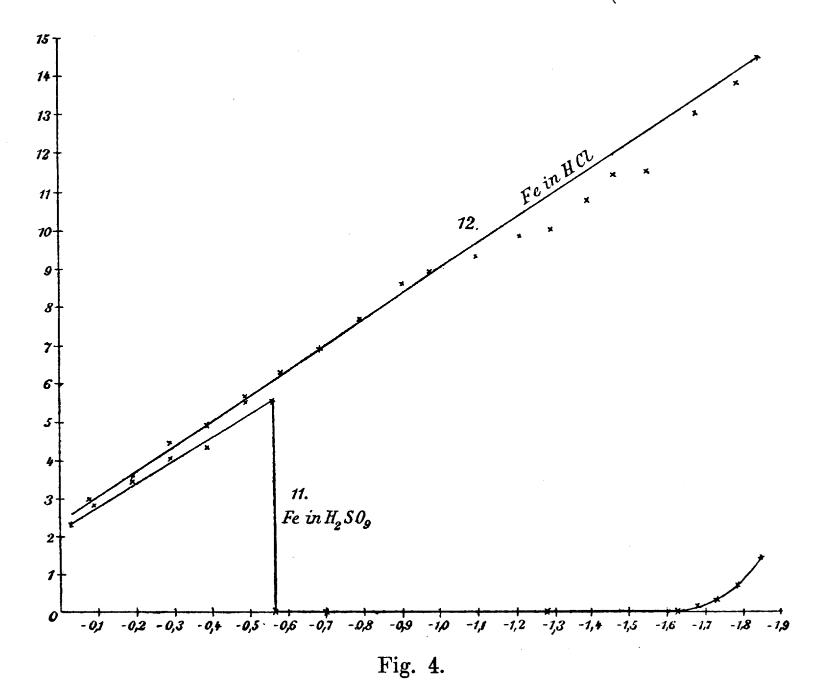


Fig. 4.

Der Absturz bei —0·56 Volt bedeutet den Eintritt der Passivität, die sich auf diese Weise schärfer feststellen lässt als auf irgend eine andere. In weniger als einer Minute sinkt der Strom auf seinen hundertsten Teil, dabei sinkt das Elektrodenpotential rapid, will man es konstant erhalten, so muss man die angelegte Spannung bedeutend vermindern. Geht man dann noch weiter in der Spannung zurück, so steigt der Strom wieder auf seinen früheren Wert. Die Änderung der Stromstärke geht schnell zu Ende, wenn sie einmal einsetzt, aber man kann für einige Zeit den Punkt —0·56 nach beiden Seiten überschreiten, besonders weit nach der negativen. Deshalb ist er bestimmt als die obere Grenze der Potentiale, bei denen Eisen noch dauernd passiv bleibt. Er ist mit einer Unsicherheit von etwa 0·02 Volt behaftet.

Jenseits des Knickpunktes hat der Strom die Grösse des Reststroms, bis zum Zersetzungspunkt des Sauerstoffs. Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass dieser Punkt derselbe ist wie an Platin.

In 0·2-norm. Salzsäure zeigt sich von dieser Erscheinung nichts.

ε	i
+ 0·325	0·00
+ 0·224	0·21
+ 0·122	0·35
+ 0·007	0·90
— 0·080	1·18
— 0·182	1·42
— 0·283	1·76
— 0·383	1·95
— 0·486	2·25
— 0·573	2·49
— 0·688	2·77
— 0·790	3·05
— 0·897	3·40
— 0·983	3·55
— 1·094	3·71
— 1·206	3·91
— 1·284	4·00
— 1·38	4·34
— 1·47	4·60
— 1·55	4·63
— 1·67	5·2
— 1·78	5·5
— 1·84	5·8 (siehe Kurve 12).

Die letzten Zahlen der Tabelle sind unsicher, weil die Stromstärke hier so gross war, dass sich die Elektrode rasch löste. Aus demselben

Grunde erhält man bei jeder Spannung ein allmähliches Sinken der Stromstärke, aber nie eine Steigerung, wenn man die Spannung vermindert.

Der Versuch wurde jetzt mit neutraler 0·2-norm. Kaliumsulfatlösung einerseits und mit doppelt normaler Schwefelsäure andererseits wiederholt. Die Kurven waren von gleicher Gestalt wie in Schwefelsäure 0·2-norm., die Knickpunkte lagen in neutraler Lösung bei — 0·56, in 2-norm. bei — 0·55. Die Werte dürften innerhalb der Fehlergrenzen als gleich zu betrachten sein. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitskette hätte man in der doppelt normalen Säure einen Wert von — 0·53 erwarten sollen. In dieser Säure löst sich Eisen unter Wasserstoffentwickelung und muss stark überpolarisiert werden, ehe es passiv wird. Beobachtet wurde der Punkt der Aktivierung, auch diese Beobachtung ist einigermassen unsicher.

Nunmehr wurde in der 0·2-norm. Schwefelsäure Ferrisulfat zu 0·2 und normaler Konzentration gelöst. Die Passivierung erfolgte:

in $Fe_3(SO_4)_2$ 0·2-normal bei — 0·586
in $Fe_3(SO_4)_2$ 1-normal bei — 0·601

Diese Werte sind auf etwa 0·002 Volt genau.

Das Bildungspotential passiven Eisens ist unabhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, verschiebt sich dagegen mit der Zehnerpotenz des Eisengehaltes um 0·02 Volt. Daraus folgt, dass passives Eisen kein Oxyd, sondern eine metallische Modifikation des Eisens ist.

In Kalilauge erhielt ich die charakteristische Kurve nicht. Bei jeder Spannung sank die Stromstärke allmählich auf kleine Werte und vermehrte sich nicht, wenn man die Spannung vermindert.

Einen Unterschied verschiedener Eisenarten konnte ich nicht feststellen, insbesondere giebt auch ein Eisendraht, den man in der Flamme mit Fe_3O_4 bedeckt hat, dieselbe Kurve und den Stromsprung an derselben Stelle wie ein nicht oxydierter. Man kann ihn aktivieren und passivieren, ohne seine Unempfindlichkeit gegen Salpetersäure von der Dichte 1·35 aufzuheben.

4. Theorie.

a. Oxydschicht.

Es gilt zunächst zu untersuchen, ob die angeführten experimentellen Ergebnisse eine Entscheidung bringen, ob das passive Eisen von einer Oxydschicht bedeckt ist oder nicht. Aus den Messungen der Polarisationskapazität geht hervor, dass eine schlecht leitende Schicht nicht vorhanden ist, die Oxydschicht, wenn wir eine annehmen, vielmehr

metallisch leiten und ausserdem die Eigenschaft haben müsste, Sauerstoff zu lösen. Ein Oxyd mit solchen Eigenschaften erlaubt die Methode nicht von einem Edelmetall zu unterscheiden.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft haben in der Form, wie sie geplant waren, versagt. Es ist nicht möglich, passives Eisen gegen eine Eisenlösung ohne Oxydationsmittel zu messen. Dagegen haben diese Messungen gezeigt, dass ganz allgemein die elektromotorische Kraft des Eisens eine Funktion des Verhältnisses $\frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ in der Lösung ist; auch in Cyankalium, wo von einer Oxydbildung kaum die Rede sein kann. Extrapoliert man die erhaltene Kurve auf hohe Werte des Quotienten, so erhält man die Passivität, die demnach mit einer Oxydschicht nichts zu thun hätte.

Auch die Zersetzungskurven von Eisenlösungen stützen die Ansicht, dass passives Eisen eine metallische Modifikation ist, denn aus ihnen ist geschlossen worden, dass es sich aus Ferrilösungen vorübergehend an der Kathode abscheidet. Indessen ist diese Abscheidung nicht beobachtet worden, und Schlüsse, die man aus der blossen Existenz eines Knickes zieht, sind sehr unsicher.

Dagegen scheinen die anodischen Polarisationskurven von Eisen einen wirklichen Beweis zu bringen, dass Eisen nicht durch eine Oxydschicht passiviert wird. Der Augenblick, wo das Eisen passiv wird, ist an ihnen ganz genau zu erkennen; und es zeigt sich, dass das zugehörige Potential unabhängig von dem Säuretiter der Lösung und nur abhängig von ihrem Eisengehalt ist. Ausserdem liegt es so hoch über dem Zersetzungspunkte des Chlors, dass die Gegenwart von Chlorionen unmöglich die Oxydbildung verhindern könnte.

Wir können demnach, in Übereinstimmung mit Herrn Hittorf, als bewiesen ansehen, dass die Passivität des Eisens ihren Grund nicht in der Bildung einer Oxydhaut, sondern in einem Zwangszustand der Metallmoleküle hat.

b. Wertigkeitstheorie.

Im folgenden sei mir erlaubt, über das, was Herr Hittorf einen „Zwangszustand“ der Moleküle nennt, eine spezielle Hypothese zu machen, die sich auf das elektromotorische Verhalten des Eisens gegen Mischungen von Ferri- und Ferrosalz stützt. Den Grundgedanken dazu verdanke ich einer mündlichen Anregung von Herrn Friedrich Krüger.

Nach neueren Theorien der Elektrizitätsleitung in Metallen[1]) sind

[1]) Drude, Drudes Ann. **1**, 566.

die positiv geladenen Ionen schon im Metalle vorhanden. Metalle, die Ionen verschiedener Wertigkeit bilden können, werden demnach Teile enthalten, die sich ähnlich voneinander unterscheiden, wie z. B. das Ferri- von dem Ferroion in Lösung. Der Grundgedanke meiner Theorie ist nun der, dass die Passivität der Metalle zustandekommt durch eine Verschiebung des Verhältnisses ihrer verschiedenwertigen Bestandteile.

Das elektromotorische Verhalten des Eisens gegen seine Lösungen lässt sich offenbar durch die Nernstsche Formel:

$$\varepsilon = \frac{1}{n} R T \ln \frac{P}{p}$$

nicht ausdrücken, gleichgültig ob man für p den osmotischen Druck der Ferri- oder der Ferroionen oder ihre Summe einsetzt, solange P konstant ist. Herr Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, dass die Formel in dieser Form nur dann anwendbar ist, wenn die Menge des aufgelösten oder abgeschiedenen Metalls dem Faradayschen Gesetz gehorcht, und kein Teil der Stromarbeit auf Umladen verschiedenartiger Ionen verwandt wird. Für den Fall, dass nur diese Umladung geschieht, hat Herr Peters[2]) eine andere Form der Nernstschen Gleichung abgeleitet; er findet für unangreifbare Elektroden in Ferri-Ferrolösung:

$$\varepsilon = R T \ln \frac{p_{\mathrm{Ferro}}}{p_{\mathrm{Ferri}}} + C.$$

An Eisenelektroden in Eisenlösung haben wir es mit beiden Vorgängen gleichzeitig zu thun. Betrachten wir Eisen als eine Legierung von Ferri- und Ferrometall und bringen es in eine ferrihaltige Lösung, so wird das unedle Ferrometall in Lösung gehen und eine Haut edlen Ferrimetalls niederschlagen. Dieses Ferrimetall wird sich in Ferrometall verwandeln, da bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nur eine Verteilung der beiden Bestandteile im Metall beständig sein kann. Sehen wir von dieser Umwandlung zunächst ab, indem wir sie als sehr langsam betrachten, so haben wir eine unangreifbare Elektrode vor uns und können die Peterssche Formel anwenden, die $\varepsilon = f(p_{\mathrm{Ferro}})$ für konstantes $p_{\mathrm{Ferro}} + p_{\mathrm{Ferri}}$ als logarithmische Kurve giebt. Ist die Umwandlung im Gegenteil sehr schnell, so werden wir überhaupt keine Passivität und keinen Einfluss des Oxydationsgrades der Lösung beobachten können. Die Lösung in der Nähe der Elektrode wird sofort vollkommen reduziert werden, und wir werden $\varepsilon = f(p_{\mathrm{Ferro}})$ als eine zur

[1]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 255.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898).

Abscissenaxe parallele Gerade erhalten. Die empirischen Kurven 1—3 liegen zwischen beiden Grenzfällen. Für ihre Form ist offenbar die Geschwindigkeit der Umwandlung massgebend. Diese Geschwindigkeit ist nach den vorliegenden Erfahrungen grösser im weichen als im harten Eisen und steht in Beziehung zu der Geschwindigkeit, mit der Eisen induzierten Magnetismus verliert. Sie wächst schnell mit steigender Temperatur, und sie scheint für mittlere Entfernungen vom Gleichgewicht durch ein Maximum zu gehen, denn stark passives oder nahezu reines Ferrieisen hat eine gewisse Beständigkeit, während die Zwischenzustände kaum zu beobachten sind. Das zeigt sich am deutlichsten in dem scharfen Sturz der anodischen Polarisationskurve des Eisens. Diese Thatsache erinnert an das Verhalten des Zinns und lässt an die Möglichkeit denken, dass sich eine neue Phase bildet.

Nach dieser Hypothese lassen sich die meisten Resultate dieser Abhandlung gut deuten. Es wird klar, dass sich passives Eisen als Elektrode genau wie eine Edelmetallelektrode verhält. Es lässt sich verstehen, dass die elektromotorische Kraft des Eisens in Cyankalium erniedrigt wird. Die kathodische Zersetzungskurve von Ferrilösung lässt sich jetzt so auffassen, dass sich Ferrieisen in dünner Schicht oder als Legierung mit dem Elektrodenmetall abscheidet und schnell in Ferroeisen übergeht. Das Ferrometall löst sich wieder auf, indem drei Äquivalente zwei Äquivalente Ferrimetall niederschlagen; das dritte liefert der Strom nach. So wandert allmählich das ganze Ferrieisen der Lösung in diese Schicht, die ihre Zusammensetzung beibehält, und verlässt sie als Ferroeisen. Schliesslich erklärt sich, dass das Passivierungspotential vom Eisengehalt der Lösung abhängig und von ihrem Säuretiter unabhängig ist.

Der Vorzug dieser Hypothese dürfte darin bestehen, dass sie das gesamte elektromotorische Verhalten des Eisens und den merkwürdigen Zusammenhang, den Herr Hittorf zwischen Passivität und Wertigkeit gefunden hat, mit einem Blicke übersehen lässt, und ausserdem vielleicht noch Beziehungen zur Leitfähigkeit und dem optischen Verhalten der Metalle schaffen wird. Sie erklärt das freiwillige Verschwinden der Passivität, den Einfluss der Temperatur und der Eisensorte, die Thatsache, dass sich Eisen und Chrom auch über ihren gewöhnlichen Zustand hinaus aktivieren lassen. Die verwickelten Verhältnisse in Salpetersäure werden übersichtlich angesichts der Thatsache, dass verdünnte Salpetersäure Eisen zu Ferrosalz, konzentrierte zu Ferrisalz löst. Man versteht, warum Chrom sich leichter als Eisen, und dieses leichter als Nickel und Kobalt passivieren lässt, da Chromosalz Wasser zersetzt, von Eisen beide

Oxydationsstufen, und von Nickel und Kobalt nur die niederen beständig sind.

Andererseits bleibt der charakteristische plötzliche Übergang vom passiven in den aktiven Zustand und das meiste andere, was sich auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bezieht, völlig unaufgeklärt. Insbesondere giebt die Hypothese keine Rechenschaft darüber, warum Halogenionen den Eintritt der Passivität durchgängig erschweren.

Vielleicht ist die Hoffnung nicht ganz abzuweisen, dass weitere Experimentaluntersuchungen und ein besserer Ausbau der Theorie auch diese Punkte werden aufklären können.

Schluss.

Die wesentlichen Resultate dieser Abhandlung sind folgende:

1. Passives Eisen ist von keiner schlecht leitenden Schicht bedeckt und verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode mit veränderlicher Sauerstoffkonzentration.

2. Die elektromotorische Kraft einer Eisenelektrode gegen eine Lösung von konstantem Eisengehalt ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses der Ferri- zu den Ferroionen. Extrapoliert man auf hohe Werte dieses Quotienten, so gelangt man zur Passivität.

3. Zusatz von Cyankalium erniedrigt die elektromotorische Kraft.

4. Die kathodische Zersetzungskurve von Ferrisalzen deutet darauf hin, dass sich Eisen vorübergehend in edler Form abscheidet.

5. Die anodische Polarisationskurve von Eisen lässt den Eintritt der Passivität scharf erkennen. Das zugehörige Potential ist unabhängig vom Säuregehalt und sinkt mit dem Eisengehalt der Lösung.

6. Die Existenz einer Oxydschicht kann als widerlegt angesehen werden.

7. Es wird eine Hypothese diskutiert, wonach passives Eisen dreiwertiges Eisen in metallischem Zustande ist.

Ich verdanke die Anregung und den Plan zu dieser Arbeit Herrn Professor Nernst und habe sie unter seiner Leitung und mit seiner thätigsten Hilfe und Anteilnahme ausgeführt, worüber ich glücklich bin, ihm an dieser Stelle meinen Dank sagen zu dürfen. Ebenso danke ich für vielfache freundliche Hilfe den Assistenten Herren Dr. Coehn und Dr. Rothmund und meinen Kollegen im Institut, unter ihnen besonders Herrn Krüger.

Eine Methode, farbige Flammen herzustellen.

Von

Stscheglayew.

(Mit 1 Figur im Text.)

Bei der Gelegenheit einer Untersuchung von farbigen Flammen brauchte ich solche, welche bei möglichst gleichmässiger Färbung des Flammenkörpers längere Zeit ihre Form und Intensität konstant behalten.

Bei Verdampfung der Salzperle im Bunsenbrenner wird die Flamme bekanntlich sehr ungleichmässig gefärbt, und bei den meisten Salzen verliert sie sehr bald ihre Intensität. Die von Gouy[1]) angegebene und von Ebert[2]) nachher benutzte Methode, in welcher die durch Zerstäubung der Salzlösung mit feinem Salzstaube gesättigte Luft dem Bunsenbrenner zugeführt wird, ergab gute Resultate, aber sie fordert ziemlich komplizierte Anordnung, und ausserdem muss die Flamme von störenden Luftströmungen mit einem Glimmermantel geschützt werden, was bei vielen Beobachtungen unzulässig ist. Neulich hat E. Beckmann[3]) eine Methode angegeben, in welcher die Bunsenflamme in einer mit feinstem Salzstaube gesättigten Atmosphäre brennt; diese Methode giebt zwar sehr intensive Färbung der Flamme, aber der Flammenkörper bleibt nicht ruhig genug, um bei allen Versuchen verwendet werden zu können[4]).

Ich suchte deshalb ein Verfahren, die farbigen Flammen herzustellen, welches allen Bedingungen möglichst gut genügt, und da ich nach vielen Versuchen sehr befriedigende Resultate bekommen habe, so scheint es mir nicht ohne Interesse zu sein, meine Methode zu beschreiben, besonders da sie mit sehr einfachen Mitteln auszuführen ist.

Sie besteht darin, dass die durch Zerstäubung der Salzlösung mit Salzstaube gesättigte Luft unter dem grösseren Drucke mit dem Leuchtgase gemischt und die Mischung in einem engen Brenner verbrannt wird. Dann erhält man eine Flamme, wie in einem Lötbrenner, welche

[1]) Ann. Chim. Phys. **18,** 5—101 (1879).

[2]) Wied. Ann. **32,** 337 (1887).

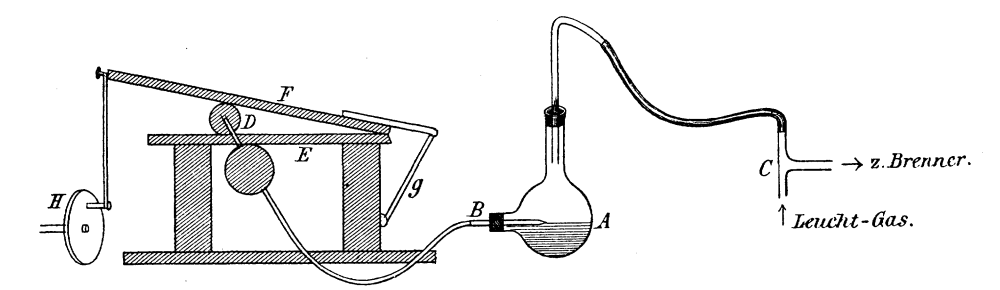
[3]) Diese Zeitschr. **34,** 595; **35,** 443 u. 652 (1900).

[4]) Über die verschiedenen Methoden der Färbung von Flammen vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, 145ff.



gleichmässig gefärbt ist, und deren Form längere Zeit ganz unveränderlich und ruhig bleibt; nur in dem oberen, dunkleren Teile zuckt die Flamme ein wenig, aber diese Stelle kann immer von Beobachtungen ausgeschlossen bleiben.

Die Anordnung ist folgende: in eine kugelförmige, etwa 300 ccm haltende Flasche A (vergl. die Fig.) wird durch einen Seitentubus mit einem Kork ein etwa 2 mm weites und 10 cm langes Glasröhrchen B eingeschoben, dessen Ende zu einer etwa 0,5 mm weiten Spitze ausgezogen ist. Giesst man in die Flasche so viel Salzlösung ein, dass die Spitze deren Oberfäche kaum berührt wird, und die Flüssigkeit nur wegen der Kapillarität ins Röhrchen hineintritt, und bläst man mit einem Gummigebläse die Luft durch das Röhrchen durch, so wird die Lösung zerstäubt; die gröberen Teilchen schlagen sich sofort an den Wänden der Flasche nieder, die feineren aber werden mit der Luft herausgetrieben. Der mit Salzlösungstaube gesättigte Luftstrom geht durch ein ziemlich weites Glasrohr und einen Gummischlauch, wo noch etwas Flüssigkeit sich niederschlägt, zu einem T-Stück C, wo er sich mit dem Leuchtgase mischt, und von da aus geht die Mischung zum Brenner. Um feine Zerstäubung und genügende Luftzufuhr zu erhalten, soll der zerstäubende Luftstrom den Druck von 60—80 mm Quecksilber haben; die Leuchtgaszufuhr ist bei jedem Brenner so zu regulieren, dass die Flamme durch das Gebläse vollständig entleuchtet wird.



Als Brenner benutzte ich meistens 5 mm weite Messingröhrchen, deren Ende zu einer 0,5—1 mm breiten Spalte zusammengepresst ist. In diesem Brenner bekommt man den Flammenkörper in Form von einer ca. 2,5 cm breiten und ca. 18 cm langen Zunge, deren grösster Teil gleichmässig gefärbt ist, da der schwach leuchtende bläuliche Teil nur etwa 3 cm beträgt.

Um die Schwankungen der Flamme zu vermeiden, und die Form derselben unveränderlich zu haben, soll der Luftstrom sehr gleichmässig sein; das ist leicht zu erreichen, wenn man das Gebläse nicht mit der

Hand drückt, sondern es mechanisch sehr schnell treiben lässt. Zu diesem Zwecke lege ich die Birne des Gebläses *D* zwischen zwei durch ein Scharnier verbundene Brettchen, von welchen das eine *E* horizontal befestigt ist, und das andere *F* durch eine Gummifeder *G* unter einem gewissen Winkel zu ihm gehalten wird. Das freie Ende des beweglichen Brettchens ist durch einen Hebel mit dem Rade eines passenden Wasser- oder Elektromotors *H* exzentrisch verbunden. Ist der Motor im Gange, so wird die Birne abwechselnd durch das obere Brettchen gegen das untere gedrückt und dann losgelassen.

Bei grosser Geschwindigkeit des Motors (bei mir ca. 450 Touren pro Minute) bleibt der Luftstrom sehr konstant, so dass ein eingeschaltetes Quecksilbermanometer keine Schwankungen des Druckes zeigt.

Ich glaube, dass dieses einfache Verfahren überall da Verwendung finden kann, wo man nicht zu intensive, aber gleichmässig und ruhig brennende farbige Flammen haben will. Es können z. B. die Untersuchungen der in Flammen entstehenden elektromotorischen Kräfte und der elektrischen Leitfähigkeit derselben auf diesem Wege wesentlich erleichtert werden.

Strassburg i. E., Physik. Institut der Universität, Juni 1901.

Bemerkung zu meiner Arbeit:

Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. II.[1]

Von

Emil Bose.

Wie Herr Prof. Richarz die Liebenswürdigkeit hatte, mir brieflich mitzuteilen, ist er es gewesen, welcher zuerst auf den Zusammenhang zwischen Überschwefelsäure und Hydroperoxyd hingewiesen hat. Dieser Nachweis findet sich in Band **31**, 912 in Wiedemanns Ann. 1887 und war mir entgangen, zumal es mir an der betreffenden Stelle [S. 25] meiner Arbeit mehr auf die Thatsache selbst, als auf die Feststellung von Prioritäten ankam.

Es drängt mich jedoch, entsprechend dem Wunsche des Herrn Prof. Richarz, meine frühere Angabe hierdurch zu vervollständigen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 1 (1901).



Referate.

1. **Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz** von G. Lunge und J. Akunoff (Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 191—202. 1900). Beim Leiten eines Gemenges von Wasserstoff mit Benzoldampf durch eine mit Platinschwarz beschickte Glaskapillare tritt eine Volumabnahme ein, die der unter der Annahme, dass sich Hexahydrobenzol bildet, berechneten entspricht. Bei den Versuchen wurde Sauerstoff so vollständig wie möglich ferngehalten, und ebenso die Berührung von Benzoldampf mit Kautschuk eingeschränkt. Versuche bei 100° ergaben eine raschere Volumabnahme. Palladiumschwarz erweist sich in dieser Beziehung wirksamer, doch folgt aus der hierbei beobachteten Volumabnahme, dass die Hydrierung nur bis zum Tetrahydrobenzol geht. Die Wirksamkeit der fein verteilten Metalle nimmt nach längerer Benutzung erheblich ab und kann dann durch Leiten von Luft über das auf 150° erhitzte Metall wieder erhöht werden. Die Verff. bringen die Abnahme der Wirksamkeit mit der Verdichtung von Benzoldampf in Zusammenhang. Da dieser Befund mit früheren Angaben in Widerspruch steht, stellten die Verff. fest, dass die Hydrierung von Äthylen die Wirksamkeit nicht beeinträchtigt, dass somit die Abweichung nicht mit der voraufgehenden Benutzung zur Hydrierung des Äthylens zusammenhängt. *W. Böttger.*

---

2. **Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers** von Arthur Rosenheim und S. Steinhäuser (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 72—102. 1900). Die Verff. teilen ihre Erfahrungen mit Bezug auf die Eigenschaften und Zusammensetzung der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Salze mit. Während sich bei den kalium- und ammoniumhaltigen Doppelverbindungen ziemlich einfache stöchiometrische Verhältnisse ergeben, ist dies bei den entsprechenden Natriumverbindungen nicht der Fall. Deshalb werden sie von den Verff. für „feste Lösungen" angesprochen. (Die Verff. benutzen den Begriff der Isomorphie in einem von dem üblichen abweichenden Sinne, indem sie betonen, dass die analysierten Verbindungen wegen der Unsicherheit der Existenz beider Endglieder nicht für isomorphe Gemische gehalten werden könnten. Die isomorphen Gemische werden gerade zu den festen Lösungen gezählt. Ref.) *W. Böttger.*

---

3. **Über die Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte** von Ch. C. Garrard (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 273—312. 1900). Die untersuchten Stoffe sind die geschmolzenen Halogenverbindungen des Bleies, Kadmiums und Silbers, Jodnatrium, Jodkalium, Chlorzink, Bromzink und Kupferchlorür, festes Bromblei und Jodsilber, sowie gesättigte Lösungen von Chlorblei, Chlorkadmium und Oxalsäure. Die Versuchsanordnung muss im Original nachgelesen werden. Die geschmolzenen Salze wurden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase mit

Elektroden aus reiner Kohle elektrolysiert. Die Beobachtungsmethode bestand in der Messung der Stromstärke, die sich einige Minuten nach Zuschalten einer bestimmten Spannung einstellte, und des Widerstandes der Zelle, der in einigen Fällen in der Nähe des Zersetzungswertes recht erhebliche Zunahmen zeigte. Einwertige Salze zeigen einen Zersetzungswert, zweiwertige dagegen zwei, der vom Verf. mit der stufenweisen Dissociation der geschmolzenen Elektrolyte in Beziehung gesetzt wird. Die Dissociation in erster Stufe ist viel erheblicher, daher der zweite Zersetzungspunkt schärfer als der erste, bei welchem die Entladung der zweiwertigen Kationen einsetzt. Die Prüfung der v. Helmholtzschen Gleichung an den Blei- und Silbersalzen hat eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen entnommenen Daten ergeben. Bei den Salzen mit zwei Zersetzungspunkten trifft dies für den weniger scharfen ersten Zersetzungspunkt zu, der dem umkehrbaren Vorgange der Bildung und Zersetzung entspricht.

Beim Bromblei wurde ein eigentümlicher Verlauf der Zersetzungsspannungskurve beobachtet, der durch eine entsprechende Vermehrung des Widerstandes an der Anode wohl infolge eines chemischen Vorganges bedingt wurde. Der Beobachtung von Bose an Oxalsäure liegt wahrscheinlich dieselbe Ursache zu Grunde. Besondere Verhältnisse zeigte Kupferchlorür, indem der durchgeschickte Strom dem Ohmschen Gesetze folgt, und keine Polarisation eintrat.

In einem Nachtrag hebt der Verf. die Vorteile der benutzten Methode gegenüber der von Weber (**34**, 634) benutzten hervor, die besonders in der Benutzung kleiner Stromstärken, also in der Annäherung an einen umkehrbaren Vorgang und in der Vermeidung von Übersättigungserscheinungen bestehen. Die von Helfenstein und Lorenz erhobenen Einwände, werden in dem gleichen Sinne zurückgewiesen. Die von ersterem beobachtete Abweichung vom Faradayschen Gesetze tritt nicht auf, wenn der Reststrom so geringe Beträge annimmt wie bei den Versuchen des Verf. *W. Böttger.*

---

4. **Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten** von A. Hantzsch (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 332—340. 1900). Der Einfluss wurde durch den Unterschied der Leitfähigkeit einer $^1/_{20}$-n. Lösung des Elektrolyts und einer aus gleichen Volumen einer $^1/_{10}$-n. Lösung und einer $^1/_{10}$-n. Lösung des Nichtleiters hergestellten Mischung bestimmt. Gemische von Alkalichloriden mit Harnstoff, Thioharnstoff, Alkohol, Äther und Aceton, von Salzsäure und Natronlauge mit Alkohol zeigen Abnahmen bis rund 8 %. Den stärksten Rückgang bewirkt Mannit. Erheblich grössere Abnahmen der Leitfähigkeit sind bei Silbernitrat zu beobachten, die besonders für Thioharnstoff und Pyridin grosse Werte annehmen. Der Verf. entwickelt für die Deutung dieser Verhältnisse zwei Hypothesen, die sich darin unterscheiden, dass entweder der Rückgang nur mit einer Wechselwirkung des undissociierten Anteils mit dem Nichtelektrolyten, oder auch mit der Bildung eines komplexen Ions in Zusammenhang gebracht wird. Eine eingehende Prüfung der Thatsachen vom Standpunkte dieser Ansichten unter Hinzuziehung von Überführungsbeobachtungen und Potentialmessungen wäre mit Rücksicht auf die eigentümlichen Beobachtungen von Kahlenberg (**36**, 632) an Lösungen von Silbernitrat in Pyridin von besonderem Interesse.

Die weiteren Angaben beziehen sich auf die Änderung der Leitfähigkeit beim Vermischen von Ammonium-, resp. Calciumchloridlösungen mit Ammoniak, die bei kleinem Gehalt an Ammoniak negativ, bei grösserem unerheblich ist, und auf die

Leitfähigkeit des Systems: $AgNO_3 + nNH_3$. Der Einfluss des Zusatzes von Ammoniak und der der Verdünnung ergiebt sich aus folgender Tabelle:

		V_{20}	V_{40}	V_{80}	V_{160}	V_{320}	V_{640}
$AgNO_3$	25°	109·3	—	—	—	—	121·3
$AgNO_3 + 2NH_3$	25°	106·2	111·2	116·1	124·1	134·1	144·3

Die Ergebnisse der Versuche über den Einfluss von H_2S auf die Leitfähigkeit von $MnSO_4$, resp. von Acetylen auf $NaOH$ stehen mit den bekannten Thatsachen und im besonderen mit dem von Bredig (Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 116) für das Acetylen nachgewiesenen Verhalten in Einklang. *W. Böttger.*

---

5. **Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze, insbesondere des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln** von O. Šulc (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 399—404. 1900). Die Löslichkeitsbestimmungen der Halogenide haben infolge der ungenauen Temperaturangabe einen mehr qualitativen Wert. Immerhin ist zu erkennen, dass das Bromid in den Lösungsmitteln $CHCl_3$, CCl_4, $CHBr_3$, C_2H_5Br, C_2H_5J und $C_2H_2Br_2$ am leichtesten, das Cyanid am wenigsten löslich ist. — Die Löslichkeit des Jodids wurde in zwanzig Lösungsmitteln beim Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit aber unterhalb der Umwandlungstemperatur ermittelt. Methylalkohol löst am reichlichsten, dann folgen Epichlorhydrin und Äthylalkohol.

Bei den bromsubstituierten Kohlenwasserstoffen war eine eigentümliche Färbung zu erkennen, die mit Abscheidung von Jod zusammenhängt. Der letztere Vorgang wird durch Belichtung verstärkt. *W. Böttger.*

---

6. **Studien zur Theorie der Zersetzungspannung geschmolzener Salze** von Richard Lorenz (Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 436—458. 1900). Der Verf. ist bei seinen Untersuchungen über die Zersetzungspannung geschmolzener Salze zu anderen Ansichten, hinsichtlich der Deutung der Verhältnisse gelangt, wie Garrard, welcher die Versuchsanordnung des Verf. beanstandet hatte.

In dieser Abhandlung entwickelt der Verf. an schematischen Zeichnungen eine qualitative Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze, für deren Zweckmässigkeit durch J. Sacher experimentelle Stützpunkte mitgeteilt werden sollen. Eine kurze Darstellung der Ansichten des Verf. und der Meinungsverschiedenheit gegenüber Garrard entzieht sich der Berichterstattung, es wird sich im besonderen aus den mitzuteilenden Versuchen ergeben, wie weit die Verschiedenheit der Beobachtungen und der daraus abgeleiteten Schlüsse mit einem verschiedenen Inhalt des Begriffs der Zersetzungsspannung zusammenhängt. So viel sei nur betont, dass der Verf. zum Unterschied gegen Garrard die schon früher erwähnten dissipativen Vorgänge in Betracht zieht.

Beim Bleichlorid sind in Übereinstimmung mit Garrard zwei Knickpunkte beobachtet worden, die jedoch nach dieser Theorie eine andere Erklärung, nämlich auf Grund des verschiedenen Verlaufs der kathodischen und anodischen Polarisation finden.

Über die Versuche bei vollkommener Trennung des Kathoden- und Anodenraumes ist zu erwähnen, dass unter dieser Bedingung kein Zersetzungspunkt beobachtet wird, die Stromstärke wächst linear mit der Elektrolysierspannung.

W. Böttger.

---

7. Zur Kochsalzzerlegung von Richard Lorenz und H. Wehrlin (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 389, 408, 419, 437, 445 und 461. 1900). Die in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche liegen bereits um mehrere Jahre zurück. Es wurden dabei in der üblichen Weise neben den Reaktionsprodukten Messungen der Gesamtspannung und -polarisation wie der anodischen und kathodischen Einzelspannung und Polarisation ausgeführt. Für die Entscheidung ihres Standpunktes hinsichtlich des Entladungsvorganges an der Anode und der Chloratbildung zu Gunsten der Ansicht von Wohlwill (**29**, 183) haben besondere Messungen des Chlorpotentials gegen $NaCl$ mit steigenden Zusätzen von $NaOH$ und des Sauerstoffpotentials gegen $NaCl + NaOCl$ beigetragen. *W. Böttger.*

8. Über einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks von C. Frenzel (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 477, 485 u. 493. 1900). Das aus reinem, gebranntem Marmor und Merckschem Chlorammonium gewonnene, sehr sorgfältig getrocknete und durch wiederholtes Verdampfen gereinigte Ammoniak zeigt eine sehr viel (etwa 800 mal) kleinere Leitfähigkeit als nach Goodwins Messungen, nämlich $1{\cdot}33 . 10^{-7}$ bei $-79{\cdot}3^0$ und $1{\cdot}47 . 10^{-7}$ [Ohm^{-1} cm^{-1}] bei $-73{\cdot}6^0$. Der Temperaturkoëffizient ist $1{\cdot}9\,^0/_0$ und nimmt ab bei Zusatz von Wasser. Die Leitfähigkeit selbst nimmt bei geringen Zusätzen von Wasser nur wenig zu.

Des weiteren ermittelte der Verf. zur Aufklärung der Dissociationsverhältnisse des reinen Ammoniaks die Zersetzungskurve von Lösungen von Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid und Kaliumäthylsulfat in Ammoniak. Die anodischen Kurven zeigen an drei für diese drei Stoffe um 0·01—0·02 Volt differierenden Punkten Unstetigkeiten, die der Verf. mit der stufenweisen Dissociation nach dem Schema: $NH_3 \rightleftarrows NH_2' + H^{\cdot}$, $NH_2' \rightleftarrows NH'' + H^{\cdot}$; $NH'' \rightleftarrows N''' + H^{\cdot}$ und den spezifischen Entladungspunkten in Zusammenhang bringt. Durch Zusatz von Wasser werden die Unstetigkeiten abgeschwächt, resp. zum Verschwinden gebracht. Diese Beobachtung, wie die geringe Zunahme der Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks durch Zusatz von Wasser erklärt der Verfasser durch die Annahme, dass der Vorgang $NH_3 + H_2O = NH_4 . OH$ nur in geringem Umfange stattfindet. Deshalb findet keine erhebliche, etwa nur der Dissociation des Wassers entsprechende Vermehrung der Ionen und somit auch keine erhebliche Vergrösserung der Leitfähigkeit statt. Andererseits ist die der Dissociation des Wassers entsprechende Konzentration des Wasserstoffions hinreichend, um eine merkliche Zurückdrängung der Dissociation der Ionen NH_2' und NH'' und damit eine Abflachung der Zersetzungspunkte zu bewirken. *W. Böttger.*

9. Über den Temperaturkoëffizienten des Bleiakkumulators von F. Dolezalek (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 517—519. 1900). Aus der v. Helmholtzschen Gleichung und der bekannten Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Bleiakkumulators und der Säurekonzentration ergiebt sich unter — für geringe Säurekonzentrationen zulässiger — Vernachlässigung der Verdünnungswärmen, dass der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft bei kleinen Säurekonzentrationen negativ werden muss. Diese Beziehung konnte der Verf. durch sorgfältige Messungen, wie auch die von Streintz für höhere Konzentrationen gemessenen positiven Temperaturkoëffizienten bestätigen. Die Messungen des Verf. ergaben allerdings etwas höhere Werte, was mit der unmittelbaren Messung nach der Erwärmung bei Streintz in Zusammenhang gebracht wird. — Die Säure-

konzentration, bei welcher die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist, ist 0·70 Mol H_2SO_4 im Liter.

Aus den Messungen an Zellen mit sehr verdünnter Säure ergiebt sich das interessante Ergebnis, dass ein Paar von auf verschiedenen Temperaturen gehaltenen Akkumulatoren ein System ist, welches eine Überführung von Wärme in Arbeit ohne Vermittelung der Dampfmaschine ermöglicht, insofern als durch abwechselnde Erwärmung der einen und Abkühlung der anderen Zelle ein beständig, aber in wechselnder Richtung fliessender Energiestrom erhalten werden kann.

W. Böttger.

---

10. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege von Octave Dony-Hénault (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 534—543. 1900). Die Untersuchung ist von ähnlichen Gesichtspunkten unternommen wie die stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential von Haber (**28**, 367). Die Methode gründet sich auf das von Nernst (**24**, 557) weiter ausgebildete Verfahren von Le Blanc zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen.

Aus den Versuchen mit Alkohol ergab sich, dass innerhalb bestimmter Grenzen des Anodenpotentials die elektrolytische Oxydation zu Aldehyd nach dem Faradayschen Gesetze erfolgt, und dass die Bildung von Essigsäure und Äthylschwefelsäure praktisch ausgeschlossen werden kann. Bei höherer Anodenspannung tritt auch letztere unter den Produkten der Elektrolyse auf, was nach dem Verf. möglicherweise mit der Entladung des Ions HSO_4' zusammenhängt. — Die stufenweise Oxydation von Alkohol zu Aldehyd ohne Bildung nachweisbarer Mengen von Essigsäure liess sich auch auf rein chemischem Wege durch Bleisuperoxyd und Kupferoxyd in schwach alkalischer Lösung durchführen. *W. Böttger.*

---

11. Über die Gaspolarisation im Bleiakkumulator von W. Nernst und F. Dolezalek (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 549—550. 1900). Die Verff. weisen darauf hin, dass die Bildung von $Pb + PbO_2$ bei der Elektrolyse bleisulfathaltiger Schwefelsäure zwischen Bleielektroden mit der bekannten und von Caspari (**30**, 89 näher studierten Abhängigkeit des Potentials, bei welchem Entwickelung von Wasserstoff eintritt, von der Natur des Metalles in Zusammenhang steht. — Das starke Ansteigen der elektromotorischen Kraft beim Laden des Akkumulators am Schlusse der Ladung hängt mit der für grössere Verdünnungen an Bleisulfat aufzuwendenden Mehrarbeit zur Elektrolyse zusammen. Die bekannte in einer Vergrösserung der Kapazität bestehende Wirkung eines Zusatzes von Quecksilbersalzen rührt von der Amalgamation der Platten und der dadurch noch mehr erschwerten Gasbildung her.

W. Böttger.

---

12. Nachtrag zu meiner Arbeit: „Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators“ von F. Dolezalek (Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 557. 1900). Die Vernachlässigung der Dampfdruckserniedrigung durch Bleisulfat gegenüber der durch sehr verdünnte Säuren ist nicht statthaft. Der Verf. giebt die auch mit Berücksichtigung dieses Umstandes abgeleitete Gleichung an, mit deren Benutzung sich die Hydrolyse des Bleisulfats nicht zu 15% (**33**, 376), sondern etwa zu 5% berechnet. *W. Böttger.*

---

13. Die Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakkumulator von Arthur Kendrik (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 52—56. 1900). Bei der Bethätigung von Elementen: $Pb | H_2SO_4$ (konz.). $| H_2SO_4$ (verd.) $| Pb$ und entsprechenden mit Wasserstoffelektroden finden verschiedene Vorgänge statt, deren Arbeitswert die Kenntnis der Überführungszahl des Wasserstoffions voraussetzt, wie umgekehrt die Bestimmung der Arbeitsbeträge bei gegebenen Säurekonzentrationen die Berechnung der Überführungszahl zulässt. Die Beziehung, die sich für die elektromotorische Kraft ∂E_1 resp. ∂E^h einer Konzentrationskette mit Pb-, resp. H_2-Elektroden und der Überführungszahl ergiebt, lautet $\frac{\partial E_1}{\partial E_h} = \frac{n}{1-n}$ und daraus $n = \frac{\partial E_1}{\partial E_h + \partial E_1}$.

Aus den Vorgängen bei Bethätigung einer Konzentrationskette mit PbO_2-Elektroden, die im Transport von H_2SO_4 von der konzentrierteren zur verdünnteren Säure und von Wasser in der umgekehrten Richtung bestehen, ergiebt sich für die elektromotorische Kraft derartiger Kombinationen, ferner entsprechender mit Wasserstoffelektroden und der Überführungszahl des Wasserstoffions folgende Relation: $n = \frac{\partial E_2 - 2\partial E_h \left(\frac{c+1}{c}\right)}{\partial E_2 - \partial E_h}$; c ist die mittlere Konzentration der Säure.

Die Messungen des Verf. erstrecken sich auf Konzentrationen zwischen 1·4 bis 55% H_2SO_4 und beziehen sich auf etwa 17°. Die Überführungszahlen zeigen nach den beiden Beziehungen einen parallelen Verlauf; die mit Hilfe der letzteren abgeleiteten sind höher.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den aus den Beobachtungen von Mugdan (**33**, 381) abgeleiteten ergiebt im ungünstigsten Falle bei 1·04% H_2SO_4 einen Unterschied von 6%. Aus einer Zusammenstellung sämtlicher bekannter Bestimmungen geht bis 30% eine gute Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen, zwischen 45—55%, besonders mit den aus den Messungen von Starck interpolierten hervor. Die mit verschiedenen Plattenpaaren gewonnenen Beobachtungen zeigen nur geringe Unterschiede (Bruchteile eines Millivolts); bis zu 25% sind die Bleiplatten, bei höheren Konzentrationen dagegen die Superoxydplatten konstant.

W. Böttger.

---

14. Beiträge zur Theorie der Rotation von Elektrolyten durch magnetische Felder von Ottokar Urbasch (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 114—117. 1900). Wenn zwei übereinander geschichtete Elektrolyte in ein starkes Magnetfeld mit divergierenden Kraftlinien gebracht werden, so tritt eine Rotation der Flüssigkeiten ein, die durch Bestreuen mit Bärlappsamen deutlicher sichtbar gemacht werden kann. Der Sinn der Drehung lässt sich durch Umkehrung der Richtung der Kraftlinien verändern und aus der Theorie der unabhängigen Diffusion der Ionen bei Kenntnis der Beweglichkeiten, also auch des Sinnes des dabei entstehenden ringförmigen Magnetfeldes nach der Ampèreschen Regel bestimmen. Die Rotation bleibt so lange bestehen, als noch Umstände vorhanden sind, die eine Diffusion aufrecht erhalten.

Die Erscheinungen treten auch auf, wenn die Schichten, in denen Konzentrationsverschiedenheiten bestehen, sehr dünn sind, wie sie sich z. B. beim Eintauchen einer einseitig mit Isoliermaterial versehenen Metallscheibe in die Lösung eines Elektrolyts, welche mit dem Metall in Wechselwirkung tritt, ausbilden. Z. B.

zeigt $^1/_{100}$-n. Lösung von HNO_3 noch eine bemerkbare Rotation, wenn in dieselbe ein Zinkblech getaucht wird, und durch dieselbe die Kraftlinien eines divergierenden Kraftfeldes hindurchgehen. Eine eingehendere Behandlung giebt der Verf. in seiner Dissertation (Giessen 1900). *W. Böttger.*

---

15. Über die löslichen Alkalisalze des Eisenoxyds und der Eisensäure von F. Haber (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 215—221. 1900). Von den wichtigsten Ergebnissen der noch nicht abgeschlossenen Versuche sind die folgenden hervorzuheben. Die verschiedenen Eisensorten zeigen in dem Verhalten bei anodischer Polarisation in konzentrierten Lösungen der Ätzalkalien nur quantitative Unterschiede. Bei allen findet Bildung von Ferrat statt, das in roten Schlieren von der Anode diffundiert, bis nach Eintreten des passiven Zustandes nur Entwickelung von Sauerstoff erfolgt. Die Bildung der roten Ferratlösungen erfolgt besonders reichlich beim Gusseisen und bei Erhöhung der Temperatur. Das passive Eisen wird bei kathodischer Polarisation wieder aktiv. Die Ferratlösungen sind besonders bei höherer Temperatur unbeständig, indem sie unter Abgabe von Sauerstoff in Ferritlösungen übergehen, die meistens grün gefärbt, aber bei Ausschluss von Verunreinigungen ganz farblos sind. Das auch im festen Zustande erhältliche Ferrit ist gegen Wasser und Kohlensäure sehr empfindlich, es entsteht daraus rasch Ferrihydroxyd, wie dieses andererseits mit konzentrierten Alkalien Ferrit giebt. Durch anodische Oxydation geht Ferrit in Ferrat über. Über die Zusammensetzung des Ferrits bestehen noch Zweifel, doch hält der Verf. die Frage für entschieden, dass es keiner besonderen, zwischen dem Oxyd und der Säure liegenden Oxydationsstufe angehört. *W. Böttger.*

---

16. Über die Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure von K. Elbs (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 261—263. 1900). Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure treten bei Gegenwart von Ferroion recht erhebliche Stromverluste auf, die um so grösser sind, je kleiner die Stromstärke ist. Die Eigenschaft ist nicht nur auf Eisensalze beschränkt, sondern kommt allen Salzen zu, die Kationen mit mehreren Oxydationsstufen enthalten. Der Einfluss tritt bei Eisensalzen praktisch zurück, wenn der Gehalt unter 0·01% liegt. Das Schwefeltrioxyd des Handels enthält infolge der Darstellungs- und Transportweise immer so viel Eisen, dass durch Auflösen im Wasser keine Säure erhalten werden kann, die für Akkumulatoren geeigneter wäre, als die gewöhnliche Säure des Handels

W. Böttger.

---

17. Die elektrolytische Regeneration von Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen von M. Le Blanc (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 290—295. 1900). Chromsäure lässt sich auf elektrolytischem Wege mit einer Ausbeute von 70—90% aus Chromisulfat regenerieren. Die im chemischen Betriebe erhaltene Lauge von Chromisulfat wird zunächst in den Kathoden-, von da in den Anodenraum und schliesslich in den Betrieb zurückgebracht. Für die zu diesem Zwecke benötigten Diaphragmen erwies sich eine gebrannte Masse aus 25% Al_2O_3 und 75% SiO_2 sehr geeignet, die ausserordentlich säurebeständig ist und von der Firma Villeroy & Boch hergestellt wird. *W. Böttger.*

---

18. Über die Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen von Konrad Norden (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 309—315. 1900). Die Versuche, über die der Verf. berichtet, sind auf die Beobachtung Houllevignes begründet, dass das Ergebnis der Elektrolyse von Kupfer-Zinksulfatlösungen bei Überschreitung der Zersetzungsspannung des Zinksulfats eine Funktion der Stromdichte ist. Bei grösseren Stromdichten scheidet sich eine zinkreichere, bläulichweisse, bei kleineren eine kupferreichere, rote Legierung ab. Eine Skala, welche direkt die Stromdichte aus der Farbe des niedergeschlagenen Metallgemisches abzuschätzen gestattet, suchte der Verf. in der Weise herzustellen, dass er eine Lösung, welche Cu''- und Zn''-Ion enthielt, bei Einschaltung eines schräg gestellten Zwischenleiters aus Kupfer, der den Querschnitt des Zwischenleiters möglichst vollständig ausfüllte, elektrolysierte. Von Störungen, die noch nicht vollkommen beseitigt sind, kommen Schichtungen und Strömungen im Elektrolyt, sowie Verlust an Stromlinien, durch den unvollkommenen Anschluss des Mittelleiters an die Dimensionen des Gefässes in Betracht. Die Vervollständigung des Verfahrens soll besonders auch mit Bezug auf die Stromverteilung an Anoden in Bleiakkumulatoren wie auf die Ermittelung des Einflusses der Zuleitung geführt werden. *W. Böttger.*

---

19. Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei aus Lösungen und die Bleischwammbildung von L. Glaser (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 365—369 und 381—386. 1900). Nach den Ergebnissen der Versuche ist anzunehmen, dass sich ein für die Technik brauchbares Verfahren zur elektrolytischen Trennung des Bleies vom Silber ausarbeiten lassen wird. — Bei der Prüfung der Bedingungen zur Erzielung einer geeigneten Metallabscheidung ergab sich, dass die Schwammbildung in saurer und neutraler Lösung die von Förster angegebene aber später (**33**, 381) widerrufene Bildung schwerlöslicher basischer Salze zur Ursache hat. In alkalischer Lösung tritt „sekundäre" Schwammbildung im Zusammenhang mit Entwickelung von Wasserstoff ein. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Studien über die Narkose, zugleich ein Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie von E. Overton. X + 195 S. Jena, G. Fischer 1901. Preis M. 4.50.

Vom Berichterstatter ist wiederholt die Erwartung ausgesprochen worden, dass die sachgemässe Anwendung der Fortschritte der neueren allgemeinen Chemie auf die biologischen Probleme eine erhebliche Förderung der letzteren zur Folge haben müsse. Das vorliegende Buch, dessen Verfasser den Lesern der Zeitschrift durch mehrfache Untersuchungen über die Beziehungen der lebenden Zelle zu ihrer Umgebung bekannt geworden ist, liefert hier einen ausgezeichneten Beleg für die Richtigkeit jener Erwartung, denn es giebt einen physikochemisch und biologisch sehr befriedigenden Beitrag zum Verständnis der Vorgänge im lebenden Wesen und gleichzeitig die Theorie eines praktisch sehr wichtigen Vorganges, der Narkose.

Aus den erwähnten Arbeiten hatte sich ergeben, dass die Aufnahme der verschiedenen in wässeriger Lösung dargebotenen Stoffe seitens der lebenden Zelle durch die auswählende Löslichkeit einer die Zelle umschliessenden Haut bestimmt

erschien. Für die Natur dieser Haut war die sachgemässeste Annahme, dass sie aus einem Gemisch von Lecithin und Cholesterin besteht. Es dringen nämlich in die lebende Zelle solche Stoffe äusserst leicht und schnell ein, welche in diesem Gemische leicht löslich sind, während andererseits für solche Stoffe, die nicht oder nur sehr wenig löslich sind, die Zellhaut undurchlässig erscheint.

Nun sind zahlreiche Stoffe, die narkotisch auf den Organismus wirken, wie Äther, Alkohol, Chloroform u. s. w. chemisch sehr indifferent, so dass als Ursache der Narkose irgend ein chemischer Vorgang an dem Protoplasten der Zelle schwerlich angenommen werden kann; auch sind die Erscheinungen bei grosser chemischer Verschiedenheit der Narcotica physiologisch so übereinstimmend, dass an eine allgemeinere Ursache zu denken ist. Als solche erweist sich die Durchgängigkeit der Zellhaut, d. h. ihre Lösefähigkeit für diese fremden Stoffe. Wenn solche in den Protoplasten eindringen, so hemmen sie die chemischen Vorgänge darin und bewirken die typischen Erscheinungen der Narkose, nämlich die vorübergehende Reduktion, bez. Aufhebung der Lebenserscheinungen. Somit ist die narkotische Wirkung von der Löslichkeit des betreffenden Stoffes im Lecithin-Cholesteringemisch abhängig; je grösser diese ist, um so schneller tritt die Narkose ein.

Unabhängig vom Verfasser ist H. Meyer zu einer gleichen Auffassung gelangt. Da die Lösefähigkeit des genannten Gemisches mit der der fetten Öle nahezu zusammentrifft, so muss ein Narcoticum unter sonst gleichen Umständen um so schneller wirken, je löslicher es in Fetten ist. Demgemäss hängt die Wirkung vom Teilungskoëffizienten des Stoffes in Bezug auf Wasser vom Fett ab.

Um diesen Grundgedanken ist nun das vorliegende Buch entwickelt. Es enthält einen allgemeinen Teil, welcher sich auf die Begriffsbestimmung der Anästhetica und Narcotica bezieht und die hier gemachten Unterschiede als unhaltbar ergiebt. Dann folgen methodische Auseinandersetzungen, die Dosierung der wirksamen Stoffe betreffend. An eine kritische Besprechung der bisherigen Theorien der Narkose, aus der sich deren Unhaltbarkeit ergiebt, schliesst sich die Darlegung der eben besprochenen Ansicht.

Der spezielle Teil beginnt mit ausführlichen experimentellen Schilderungen des Verfahrens bei der Untersuchung, speziell mit Äther und Chloroform. Dann folgt eine systematische Durchforschung der wichtigsten organischen Gruppen; einige anorganische Anästhetica werden besprochen, ferner die basischen Verbindungen; eine Zusammenfassung der allgemeinen Ergebnisse macht den Beschluss.

Nach allem handelt es sich ersichtlicherweise um einen wertvollen Beitrag zur Biologie einerseits, zur allgemeinen Chemie andererseits, und die Lehrer des letzteren Faches werden mit Nutzen und Vergnügen von der vorliegenden Arbeit Kenntnis nehmen, um ihre Ergebnisse in der Vorlesung an geeigneter Stelle als interessantes Beispiel für die Lehre von den Teilungskoëffizienten zu verwerten.

W. O.

Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel. Mit besonderer Berücksichtigung der neueren physikalisch-chemischen Theorien der Lösung von Th. Paul. VII + 54 S. Berlin, J. Springer 1901. Preis M. 1.40.

Für die Anzeige des vorliegenden, Robert Koch gewidmeten Schriftchens liessen sich die gleichen Worte wiederholen, mit denen der vorangehende Bericht eingeleitet wurde, denn es handelt sich wieder um die Anwendung der neueren

Fortschritte der allgemeinen Chemie auf ein biologisches Problem. In der vorliegenden Frage ist der Verfasser als Autorität zu sprechen berechtigt, da er in seiner gemeinsam mit Krönig ausgeführten Arbeit (**21**, 414) die Grundlage einer modernen Lehre von den anorganischen oder besser ionisierten Desinfektionsmitteln gelegt und durch eine ausgezeichnete Experimentaluntersuchung gestützt hat.

Die vorliegende Arbeit wendet sich hauptsächlich an die Ärzte, Apotheker und Gesundheitschemiker und enthält deshalb eingehende technische Darlegungen über das einzuhaltende Verfahren. Insofern wird es auch den Physikochemikern nützlich sein, welche einen Ausflug in das so reizvolle Nachbargebiet der biologischen Erscheinungen wagen wollen. In einigen Sätzen seiner Schlussbetrachtung weist der Verfasser auf die allgemeinen Probleme hin, die sich an die Frage der Desinfektion, d. h. der für die vorliegenden Organismen tödlichen Konzentrationen knüpfen.

Die Darstellung ist ungemein klar und wird auch den fachlich weniger vorgebildeten Leser kaum irgendwo im Zweifel darüber lassen, was der Verfasser ihm sagen will. *W. O.*

H. W. Vogels Photographie für Fachmänner und Liebhaber, bearbeitet von Dr. E. Vogel. IX + 211 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1900. Preis M. 2.50.

Unter den zahllosen Einführungen in die Photographie, mit denen entsprechend der grossen Verbreitung dieser Kunst der litterarische Markt überschwemmt ist, nimmt das vorliegende, hübsch ausgestattete und wohlfeile Büchlein eine sehr vorteilhafte Stelle ein. Es ist eine erweiterte Bearbeitung des vom erstgenannten Verfasser für den „Muspratt“ geschriebenen Artikels durch den an zweiter Stelle genannten Sohn desselben. Bei der führenden Rolle, welche Vogel der Erste in der Photographie einnahm, durfte man der sachlichen Richtigkeit und der durch volle Sachkenntnis getragenen Allgemeinheit der Darstellung sicher sein. Aber auch an Anschaulichkeit und pädagogischer Zweckmässigkeit lässt das Büchlein nichts zu wünschen übrig. So ist es so recht das Buch für den naturwissenschaftlich etwas vorgebildeten Laien der Photographie, der nicht nur Rezepte haben will, sondern die Operationen mit Verständnis ausführen möchte.

Leider trifft zur Zeit dieser Berichterstattung die Nachricht ein, dass auch der jüngere Herausgeber dieses Buches viel zu früh seinem Vater im Tode nachgefolgt ist. *W. O.*

Die Chemie der extremen Temperaturen. Habilitationsvorlesung von G. Bredig. 32 S. Leipzig, S. Hirzel 1901. Preis M. —.60.

Das vorliegende Schriftchen ist ein Separatabdruck aus dem zweiten Bande der Physikalischen Zeitschrift. Der Verfasser hat wohl daran gethan, seine Arbeit einem weiteren Kreise von Lesern zugänglich zu machen, denn sie enthält in knapper Übersicht eine sehr grosse Fülle von Material, das sich auf die im Titel genannten Fragen bezieht. Nach einigen allgemeinen Betrachtungen wird zuerst die Frage nach der Messung an den Grenzen des uns zugänglichen Temperaturgebietes erörtert. Dann folgt ein Überblick über die Erzeugung hoher und tiefer Temperaturen, eine Erörterung des Einflusses derselben auf chemische, elektrische und andere Verhältnisse. Die Erörterung des Verhaltens von Lebewesen bei tiefen Temperaturen macht den Beschluss.

Durch reichliche Litteraturnachweise hat der Verfasser seiner Arbeit einen über den unmittelbaren Zweck hinausreichenden, bleibenden Wert zu sichern gewusst. *W. O.*

Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis von Dr. E. Wedekind. VI + 458 S. Leipzig, Veit & Co. 1901. Preis M. 12.

Um die in vielen Lehrbüchern vorhandene Lücke auszufüllen, die durch das Zurücktreten der heterocyklischen Verbindungen, d. h. der verschiedene Elemente enthaltenden „Ringbildungen" im allgemeinen Lehrvortrag entsteht, hat der Verf. das vorliegende Buch geschrieben, mit dessen Gegenstande er durch eigene Arbeiten vertraut ist. Der Berichterstatter muss sich als inkompetent bekennen, über Vorzüge und Fehler dieser unzweifelhaft sehr zeitgemässen Arbeit ein Urteil zu fällen. Nur scheint ihm die Einleitung über die in der anorganischen Chemie vorhandenen heterogenen Ringe kein günstiges Vorurteil für das Mass an Kritik hervorzurufen, mit welchem der Konstitutionsbegriff gehandhabt wird. Doch handelt es sich hier wohl um Eigentümlichkeiten, für die nicht sowohl der Verfasser in Anspruch zu nehmen ist, als vielmehr die ganze gegenwärtige Richtung der organischen Chemie. Und ferner haben bei dem in gewissem Sinne einförmigeren Verhalten der organischen Verbindungen dort Konstitutionsbetrachtungen eine viel grössere Bedeutung, als in der anorganischen Chemie. So hätte der Verf. wohl besser gethan, sich von vornherein in das wohlbekannte organische Gebiet zu begeben.

Das Buch zerfällt in zwei Teile, die drei- bis fünfgliedrigen Ringe einerseits und die sechs- und mehrgliedrigen andererseits umfassend. Innerhalb dieser grossen Gruppen wird eine Unterteilung hergestellt, indem nacheinander die Ringglieder Sauerstoff, Schwefel, Sauerstoff plus Schwefel, Stickstoff und Stickstoff nebst anderen Elementen betrachtet werden.

Die Litteratur ist in solcher Form angegeben, dass durch Ziffern auf das Gesamtverzeichnis am Schlusse des Buches hingewiesen wird. Dies ist unzweifelhaft typographisch hübscher, als die gewöhnlichen Anmerkungen unter dem Text, für den Gebrauch bedeutet es aber eine Erschwerung. *W. O.*

Anorganische Fermente. Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. Kontaktchemische Studie von G. Bredig. 99 S. Leipzig, W. Engelmann 1901. Preis M. 3.-

Den Lesern dieser Zeitschrift sind die Arbeiten von Bredig und seinen Schülern über die katalytischen Wirkungen der kolloidalen Metalllösungen wohlbekannt. Bei der grossen Ausdehnung, welche diese Forschungen gewonnen haben, wird allen denen, die sich mit diesem an Ergebnissen und Aussichten reichen Gebiete genauer vertraut machen wollen, — und dies sind heute nicht nur die Physikochemiker, sondern auch die Physiologen und die Biochemiker — die vorliegende übersichtliche Darstellung sehr willkommen sein. Die ausgedehnte, vom Verf. der Leipziger Fakultät als Habilitationsschrift vorgelegte Abhandlung bringt nachstehende Einzelheiten: Einleitung. Allgemeine Eigenschaften der Kolloide, besonders der Sole. Elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen. — Die fermentähnlichen, katalytischen Wirkungen des kolloidalen Platins und anderer Metalle:

Einleitung. Die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds. — Die Vergiftungserscheinungen bei den kolloidalen anorganischen Katalysatoren wie bei den Fermenten. — Einige bisherige Erklärungsversuche der Katalyse; Zusammenfassung.

Dem Berichterstatter ist es eine besondere Freude, auf diese Schrift als einen unzweideutigen Beleg für die Erspriesslichkeit des von ihm seit Jahren der eingehenderen Forschung empfohlenen Gebietes der katalytischen Wirkungen hinzuweisen. Er begrüsst sie als eine Art Frühlingsboten. *W. O.*

Physik und Politik. Festrede von O. Lehmann. 55 S. Karlsruhe, G. Braunsche Hofbuchdruckerei 1901. Preis M. 1.20.

Der Verfasser erörtert den Gedanken, dass die grossen weltgeschichtlichen Ereignisse in hervorragender Weise durch die physikalischen Kenntnisse der entsprechenden Zeiten beeinflusst, ja bestimmt worden sind. Zu diesem Zweck macht er einen Gang durch fast den ganzen Raum der bekannten Geschichte, von Aristoteles und Alexander durch das Römerreich, das Christentum, die Araber, die Scholastik, das Schiesspulver, den Kompass, die Hexenprozesse, in die neue Physik, die Reformation, England, Franklin, die Revolution, die Dampfmaschine bis zu Napoleon I, in die neue Zeit und die Zukunft.

Wie man sieht, ist es ein weiter Weg, den der Verfasser zurücklegt. Ist auch nicht überall der gewünschte Zusammenhang so hergestellt, dass der Leser ihn ohne Widerspruch hinnehmen wird, so hat der Verf. doch Gelegenheit, vielfache interessante und originelle Gesichtspunkte geltend zu machen, die man mit Gewinn kennen lernen wird. Eine Reihe ausführlicher Anmerkungen, die den Text vielfach an Umfang übertreffen, bieten Erläuterungen und Beispiele aus den mannigfaltigen Gebieten der Wissenschaft und des Lebens. *W. O.*

Elektrochemisches Praktikum von R. Lorenz. XIV + 234 S. Göttingen, Vandenhoek & Ruprecht 1901. Preis geb. M. 6.

Der Verfasser dieses Büchleins ist als einer der eifrigsten und thätigsten Lehrer der Elektrochemie bekannt; man wird daher eine Darstellung seiner Lehrmethode, wie er sie in einer Anzahl von Jahren am Züricher Polytechnikum ausgebildet hat, mit Interesse kennen lernen. Es ergiebt sich, dass in sehr praktischer Weise die verschiedenen Anwendungen des elektrischen Stromes für chemische Zwecke in einfachen Beispielen dem Anfänger nahe gebracht werden. Vielleicht, dass an einigen Stellen die fortgesetzte pädagogische Erfahrung noch weitere Vereinfachungen und Klärungen der Darstellung bewirken wird: im grossen und ganzen kann man das Buch als ein durchaus zweckmässiges Hilfsmittel für den Unterricht bezeichnen. Seine typische Eigentümlichkeit kann dahin gekennzeichnet werden, dass die chemische Seite der Aufgaben ganz in den Vordergrund tritt; auch ist der wissenschaftliche Stil des Buches dem Standpunkte des durchschnittlichen Chemikers entsprechend. Hiermit dürfte zusammenhängen, dass der wichtigen Frage nach dem Betrage der jeweils erreichten Genauigkeit nicht die Beachtung geschenkt wird, die dem Chemiker noch nicht als Stilprinzip gilt, aber doch allmählich gelten sollte; so ist beispielsweise bereits die Tabelle auf S. 4 über den Widerstand von Kupferdrähten mit ihren auf die vierte Dezimale gehenden Ziffern entschieden stilwidrig. *W. O.*

Lehrbuch der mathematischen Chemie von J. J. van Laar. Mit einer Einleitung von H. W. Bakhuis Roozeboom. XIX + 224 S. Leipzig, J. A. Barth 1901. Preis M. 7.

Der Verfasser ist den Lesern der Zeitschrift seit längerer Zeit durch seine Bemühungen um die mathematisch exaktere Gestaltung der in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht angewendeten Formeln und Begriffe wohlbekannt. In dem vorliegenden Werke hat er diese seine Thätigkeit in umfassender und zusammenhängender Weise über die wichtigsten Gebiete der theoretischen Chemie ausgedehnt und dadurch ein sehr beachtenswertes und nützliches Werk geschaffen.

Das Buch beginnt mit einer thermodynamischen Einleitung, welche in folgende Kapitel zerfällt: Die Wärmefunktion und die Potentiale; die Plancksche Entropiespaltung und das Gibbssche Paradoxon; Berechnung der Potentiale und der Gleichgewichtskonstante; einige allgemeine mathematische Eigenschaften der benutzten Funktionen; die Differentialquotienten nach t und p.

Der zweite Teil enthält eine Anwendung der Theorie auf konkrete Fälle. Die Kapitel sind: Reaktionen in Gemischen idealer Gase; Gleichgewicht zwischen zwei Gemischen idealer Gase; Reaktionen in flüssigen Gemischen; Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Gemischen; Reaktionen in festen Körpern; Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase; Gleichgewicht zwischen einer festen und einer gasförmigen Phase; Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer festen Phase; Gleichgewicht zwischen einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Phase; allgemeine Sätze aus der Phasenlehre: Tabelle einiger öfter benutzten Konstanten.

Die Darstellung baut sich auf der Benutzung der von Planck eingeführten Funktion, des durch die Temperatur dividierten chemischen Potentials von Gibbs auf, und der Verfasser weiss deren Vorzüge eifrig ins Licht zu stellen. Dass die Entwickelung mathematisch zuverlässig und reich an eigenen Gedanken ist, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. In der Vorrede bemerkt der Verf., dass er durch zwingende Gründe veranlasst gewesen sei, die Elektrochemie von seiner Darstellung vorläufig auszuschliessen; dies bezieht sich indessen nicht auf die elektrolytischen oder Ionengleichgewichte, denn diese erfahren eine eingehende Berücksichtigung.

Der allgemeine Standpunkt des Verfassers ist der bereits von Helm eingenommene und in seiner „Mathematischen Chemie" von 1894 durchgeführte, dass in der Chemie eine Disziplin entstehen müsse, welche ähnlich der mathematischen Physik aus einigen experimentell festgestellten Prämissen deduktiv mittels mathematischer Hilfsmittel ein Lehrgebäude zu entwickeln habe. Dem Berichterstatter kommen indessen hierbei gewisse Bedenken, welche gerade durch die Schicksale jenes Schwestergebietes der mathematischen Physik veranlasst sind. Es giebt grosse Anteile dieser letzteren, die jahraus jahrein an den Universitäten vorgetragen und von den Studenten gelernt werden, deren Wert ausschliesslich in der mathematischen Übung liegt, welche sie den Schülern gewähren, während ihre physikalische Bedeutung sehr gering ist. Ein Beispiel hierfür ist die Kapillaritätstheorie. Es scheint nicht wünschenswert, die Chemie mit ähnlichen mathematischen Anhängseln zu verunzieren, und soviel an ihm liegt, wird der Berichterstatter stets dafür eintreten, dass alle mathematische Chemie sich als das darstellt, was eine wissenschaftliche Chemie sein will und soll: als eine möglichst zweckmässige Darstellung der thatsächlich vorhandenen Verhältnisse. In solchem Sinne

ist bereits die Anwendung der Dissociationsformel auf starke Elektrolyte unzulässig, da sie für diese nicht mit den Experimenten stimmt.

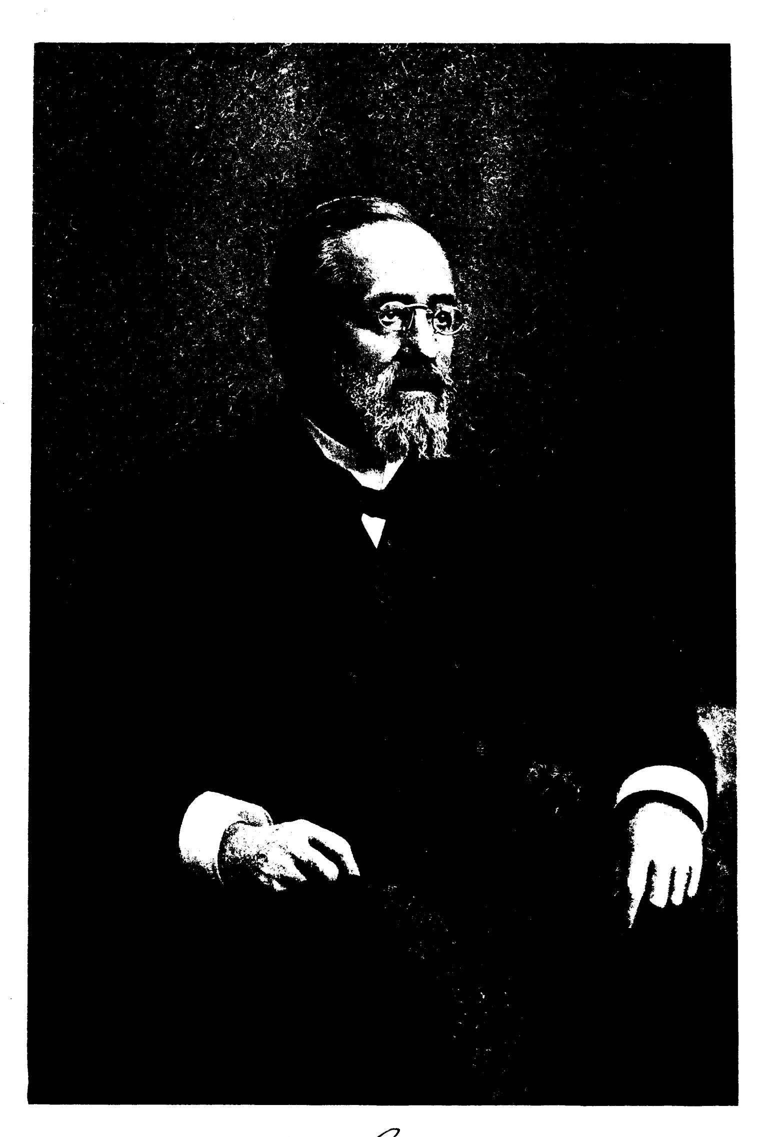
Grundsätzlich liegt die Sache hier wie dort so, dass jede einzelne Naturerscheinung von viel mehr Faktoren abhängig ist, als wir in der mathematischen Darstellung berücksichtigen und berücksichtigen können. Solange die vernachlässigten Glieder gering sind, erhalten wir eine leidliche Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse. Ob sie in einem experimentell noch nicht untersuchten Falle klein oder gross sein werden, darüber giebt uns doch wieder nur der Versuch Auskunft. So stellt sich denn die mathematische Chemie als eine Hilfswissenschaft der allgemeinen Chemie heraus, ähnlich der analytischen Chemie. Sie kann einen grossen und mannigfaltigen Nutzen stiften, wenn man sie zweckmässig anwendet, insbesondere kann sie auf experimentelle Fragestellungen der mannigfaltigsten Art führen und auf Verhältnisse hinweisen, die bei der unmittelbaren Überlegung nicht in den Vordergrund treten. Sie kann aber nicht für sich als besondere Wissenschaft auftreten wollen, die aus der Erfahrung nur einige Prinzipien entnimmt und auf die unaufhörliche Kontrolle durch den Versuch hernach verzichten zu dürfen glaubt.

Diesen notwendigen Bezug auf die Erfahrung hat der Verfasser des vorliegenden Buches in seinem zweiten, angewendeten Teil zwar genommen, aber doch mehr im Sinne einer Bestätigung als dem einer Kontrolle der Ergebnisse der Theorie. Ich bin überzeugt, dass er im Grunde mit dem vorstehend Gesagten einverstanden ist, und dass der Zweck seiner Arbeit, dem Chemiker das für seine experimentellen Forschungen erforderliche mathematische Rüstzeug zu verschaffen, die anscheinende Einseitigkeit seines Standpunktes hervorgerufen hat.

Eine wesentliche Sicherung der mathematischen Chemie gegen die Fehler ihrer älteren Schwester liegt nun allerdings in der Kritik, die wir allmählich den mechanistischen Hypothesen gegenüber zu üben gelernt haben. Während ganz beträchtliche Teile der letzteren auf ganz und gar hypothetischen Annahmen beruhen, und demgemäss auch ganz hypothetische Ergebnisse zur Folge haben, hat hier der Verf. wie früher Helm vollständig von aller Atom- und Molekularchemie abgesehen und verwendet ausser den stöchiometrischen Gesetzen nur die beiden Hauptsätze der Energetik.

Angesichts des Umstandes, dass die Darstellung derselben Sache von verschiedenen Seiten, namentlich wenn sie an sich etwas schwierig ist, dem Lernenden eine ganz ausserordentliche Erleichterung gewährt, wird der Jünger unserer Wissenschaft unter allen Umständen gut thun, sich auch das vorliegende Buch anzuschaffen. Er wird bei der Benutzung bald erkennen, dass er sich einem tüchtigen Führer anvertraut hat.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass das Buch auch sprachlich einwandfrei geschrieben ist, so dass die wiederholt ausgesprochenen Vorwürfe, die der Ref. bei früheren Gelegenheiten zu erheben hatte, diesmal fortfallen. *W. O.*



H. Landolt

HANS LANDOLT

ZUM

SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE

AM

5. DEZEMBER 1901

ZUGEEIGNET

Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten.

Von

William Henry Whatmough.

(Mit 25 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

In seinen „Recherches sur la capillarité" hat Simon ein neues Verfahren zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten beschrieben. Er bestimmte nämlich den Druck, welcher nötig ist, um eine Blase aus dem unteren Ende einer in die Flüssigkeit getauchten Kapillarröhre austreten zu lassen, und behauptete, dass derselbe gleich ist der Summe aus dem hydrostatischen Drucke, welchen die Flüssigkeit in der Tiefe des Rohrendes ausübt, und einem Drucke, welcher der Steighöhe der Flüssigkeit im Rohre entspricht.

Diese Behauptung wäre aber nur streng richtig, wenn der Druck bei einer Form der Blase gemessen würde, welche mit jener der Meniskusfläche in der Kapillarröhre identisch ist.

Dass diese Bedingung bei der Methode von Simon nicht erfüllt wird, wurde von Jaeger[1]) experimentell nachgewiesen. Sein Apparat bestand aus einer Kapillarröhre, die mit einem Wassermanometer und einem Druckluftreservoir verbunden war. Taucht man das offene Ende des Kapillarrohres in eine Flüssigkeit und lässt den Luftdruck im Kapillarrohr langsam zunehmen, so zeigt das Manometer ein regelmässiges Steigen des Druckes, und es wird ein Maximaldruck erreicht, wenn die Blase denselben Radius und dieselbe Form hat, die der Flüssigkeitsmeniskus haben würde, falls die Flüssigkeit in der Kapillare aufsteigen würde. Die Blase ist hier in einem labilen Zustand. Lässt man nun

[1]) Wiener Berichte 1891.

ein sehr kleines Volum der Druckluft in die Kapillare, so zeigt das Manometer keine entsprechende Zunahme des Druckes, im Gegenteil, da die Luftblase durch diese kleine momentane Druckzunahme ein wenig aus dem labilen Zustand herausgebracht ist, so wächst sie so schnell, dass das Manometer eine regelmässige Druckabnahme anzeigt. Die Luftblase entweicht erst bei dem Drucke, der einige Millimeter niedriger ist, als der oben genannte Maximaldruck.

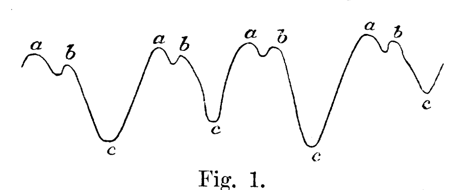


Fig. 1.

Diese schliessliche Druckabnahme, gerade bevor die Luftblase entweicht, lässt sich noch deutlicher zeigen durch einen selbstregistrierenden Druckapparat[1]), statt des Wassermanometers. Kurven von dem Typus Fig. 1 wurden auf diese Weise erhalten[2]).

[a] ist ein konstanter Maximaldruck, bei welchem der Radius der Luftblasen gleich dem Radius des Lumens der Kapillare ist. Die Luftblase hat hier dieselbe Krümmung, die der Meniskus der Flüssigkeit haben würde, falls diese in die Kapillare aufgestiegen wäre.

[b] ist ein zweites konstantes Maximum, bei welchem der Blasenradius gleich dem äusseren Röhrenradius ist, und die Krümmung dieselbe, wie die des Flüssigkeitsmeniskus in einer Kapillare desselben Lumens.

[c] ist schliesslich der von Simon gemessene schwankende Minimaldruck, bei welchem die Blase entweicht.

[a] ist der einzige Druck, der die Bedingung erfüllt, dass der Blasenradius gleich dem Radius des Kapillarlumens ist, und dass die Krümmung der Blase gleich derjenigen des Meniskus ist, wenn die Flüssigkeit in der Röhre aufsteigen würde.

Die experimentelle Bestimmung dieses konstanten Maximaldruckes ist gar nicht schwierig. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, einen genauen mathematischen Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche zu finden.

Um diesen Fehler, und auch den in Simons Methode vorhandenen, nämlich, dass die entweichende Blase nicht denselben Radius und dieselbe Krümmung hat, welche der Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare haben würde, zu vermeiden, hat Jaeger[3]) die folgende Methode eingeführt. Zwei Kapillarröhren mit dem Radius r_1 und r_2 wurden mit

---

[1]) Ostwald, Period. Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren.

[2]) Mündliche Mitteilung von Herrn Heathcote.

[3]) Wiener Berichte 1891.

ein und demselben Druckerzeuger verbunden. Die offenen Enden der Röhren wurden dann vertikal in eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht s und der Oberflächenspannung γ_1 getaucht. Das Rohr r_1 wurde bis zu einer willkürlichen Tiefe h_1 eingetaucht und in dieser Stellung befestigt. Rohr r_2 wurde dann auf oder ab bewegt, bis sich bei der Tiefe h_2 an den beiden offenen Enden Blasen zu genau derselben Zeit zu bilden begannen. Die Höhendifferenz der offenen Enden wurde dann gemessen:

$$h_2 - h_1 = H_1.$$

Bestimmt man mit demselben Röhrenpaar H_2 für eine zweite Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung γ_2, und deren spezifisches Gewicht s_2 ist, so ist: $\gamma_1 : \gamma_2 = H_1 s_1 : H_2 s_2$.

Dies folgt aus folgenden Gleichungen:
für die eine Flüssigkeit gilt:

$$p_1 = 2\pi r_1 \gamma_1 + h_1 s_1,$$
$$p_2 = 2\pi r_2 \gamma_2 + h_2 s_1.$$

Nun ist: $$p_1 = p_2,$$
also: $$2\pi r_1 \gamma_1 + h_1 s_1 = 2\pi r_2 \gamma_1 + h_2 s_1,$$
$$2\pi \gamma_1 (r_1 - r_2) = (h_2 - h_1) s_1,$$
$$= H_1 s_1.$$

Für die zweite Flüssigkeit:

$$2\pi \gamma_2 (r_1 - r_2) = H_2 s_2,$$
$$\gamma_1 : \gamma_2 = H_1 s_1 : H_2 s_2.$$

Herr Prof. Ostwald schlug nun vor, die beiden Methoden von Jaeger und Simon zu vereinigen, und die zwei früher genannten Fehlerquellen, durch Benutzen von nur einem Kapillarrohr mit sehr kleinem Lumen und kleinem äusseren Durchmesser, zu vermeiden. Dadurch wird nämlich die Differenz der Radien der Blasen, also auch die Differenz der Volume der Blasen bei den beiden Maxima a und b und dem Minimum c (Fig. 1) unendlich klein im Verhältnis zum Gesamtvolum der Luft im Kapillarrohr und Manometer. Die Kurve (Fig. 1) geht also in eine gerade Linie über, und es ist gleichgültig, ob man den Druck a (Fig. 1), der zur Blasenbildung nötig ist, oder den Druck b (Fig. 1), der zur Entweichung der Blase nötig ist, misst.

Die zweite Fehlerquelle, die aus der Unkenntnis der mathematischen Korrektion herrührt, infolge der variierenden Gestalt der Blasen in den verschiedenen Flüssigkeiten, wird gleichfalls durch Anwendung von Kapillaren mit sehr kleinem Radius auf ein so kleines Mass reduziert, dass sie nicht in Betracht kommt.

Diese verbesserte Simonsche Methode hat noch zwei wichtige Vorzüge.

a. Die dadurch gefundenen Werte der relativen Oberflächenspannungen sind viel grösser als die mit der Simonschen oder Jaegerschen Methode gefundenen.

b. Es braucht ein Faktor weniger bestimmt zu werden, nämlich das spezifische Gewicht der Flüssigkeit.

Dies ergiebt sich aus den folgenden Gleichungen:

r sei der Radius der Kapillare,

γ_1 und γ_2 die Oberflächenspannungen und

s_1 und s_2 die spezifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten,

h die Tiefe, bis zu welcher die Kapillare in die Flüssigkeit eintaucht,

p_1 und p_2 die Drucke, welche nötig sind zur Bildung einer Blase, wenn das Kapillarende in die Flüssigkeiten eingetaucht ist.

Für die erste Flüssigkeit gilt:

$$p_1 = 2\pi r_1 \gamma_1 + h s_1,$$

für die zweite:

$$p_2 = 2\pi r_2 \gamma_2 + h s_2.$$

Also:

$$\gamma_1 : \gamma_2 = p_1 - h s_1 : p_2 - h s_2,$$

aber wie auf Seite 146 gezeigt wird, verschwinden die Werte von hs_1 und hs_2 gegenüber den Werten von p_1 und p_2, und daher geht die Gleichung über in:

$$p_1 : p_2 = \gamma_1 : \gamma_2.$$

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald wurde die folgende Arbeit unternommen, um diese neue Methode praktisch auszuarbeiten. Anstatt der Kapillarröhren wurden verhältnismässig weite Röhren, die in einen kurzen Kapillarfaden auslaufen, benutzt. In dieser Arbeit sollen diese als kapillare Spitzen bezeichnet werden. Der Druck, welcher zur Bildung einer Blase nötig ist, wenn die Kapillarspitze in eine Flüssigkeit eintaucht, oder der Druck, bei welchem unter denselben Bedingungen die Blasenbildung aufhört (beide werden sich später als identisch herausstellen), soll als der „Gleichgewichtsdruck“ dieser besonderen Gesetze für die betreffende Flüssigkeit bezeichnet werden.

2. Der Apparat.

Figur 2 ist eine ganz schematische Skizze des Apparates; A ist das Druckreservoir, B das Manometer, C die Röhre, die in eine kapillare Spitze ausläuft, und D die Flüssigkeit, deren relative Oberflächenspannung bestimmt werden soll.

Durch den Hahn 1 wird der Druck in der Kapillarröhre C so lange vermehrt, bis Blasen aus der Spitze hervorkommen; alsdann wird mittels

des Hahnes 2 der Druck allmählich vermindert, bis der Luftblasenstrom aufhört.

Die endgültige Anordnung zeigt Fig. 3. Die Einzelheiten des Apparates sind folgende:

a. Druckreservoir und Einrichtung zum langsamen Abnehmen- und Zunehmenlassen des Druckes in den Kapillarröhren.

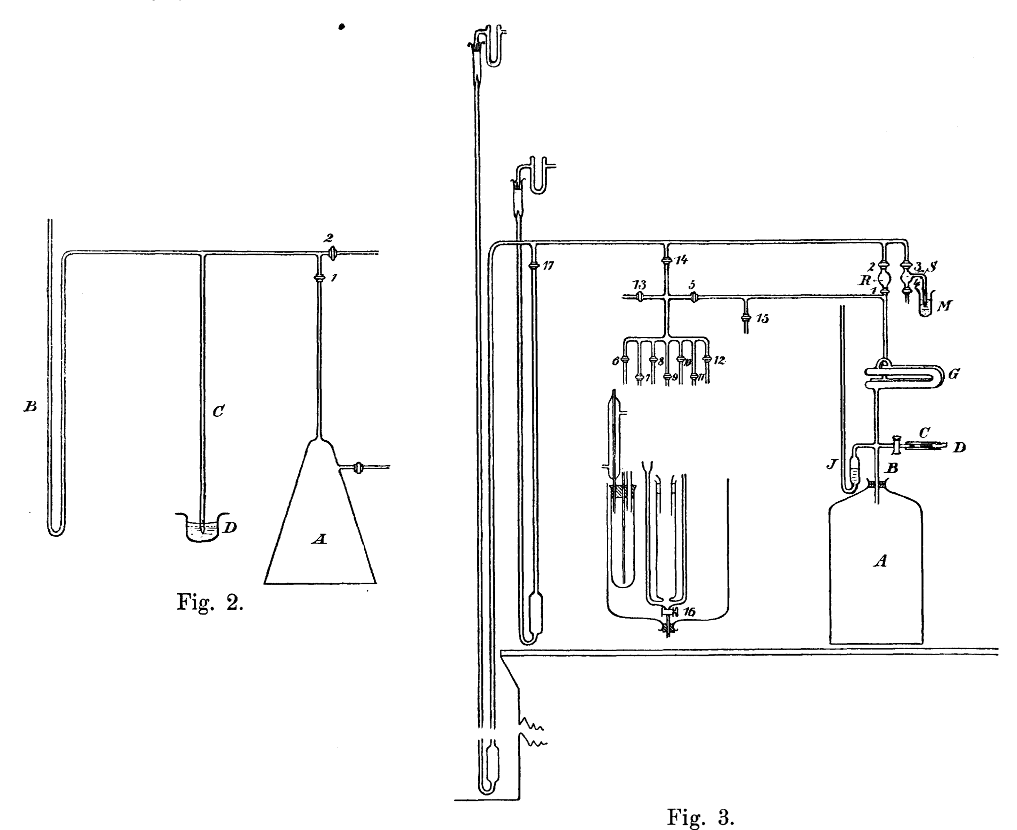


Fig. 2.

Fig. 3.

Das Vorratsgefäss A fasst ungefähr 5 Liter. Die Röhre B wurde, ehe sie durch den Gummistopfen gesteckt wurde, mit einer starken Gummilösung bestrichen, und der Stopfen so weit in den Hals der Flasche hineingetrieben, dass eine Vertiefung von ungefähr 0·5 cm entstand, die mit geschmolzenem Schellack ausgegossen wurde. Diese Verbindung hielt noch bei einem Drucke von zwei Atmosphären dicht. Der Überdruck wurde dadurch erzeugt, dass mit einer Radfahrpumpe Luft in die Flasche gepumpt wurde; zu dem Zweck war bei C ein kurzes Stück dickwandiger Gummischlauch und ein Radreifenventil D

angebracht. Der erzeugte Druck wurde mit dem Quecksilbermanometer J gemessen.

Bevor die Luft von hier in den übrigen Teil des Apparates gelangte, wurde sie filtriert und getrocknet, indem sie zwei U-Rohre G passierte, von denen das erste Watte und das zweite Chlorcalcium enthielt.

Um einen schnellen Anstieg des Druckes in den Kapillaren zu erhalten, wurde Hahn 5 bis zu dem erforderlichen Betrage geöffnet. Um einen langsamen Druckzuwachs zu bekommen, wurden bei geschlossenem Hahn 5 die Hähne 1 und 2 benutzt. Es wurde folgendermassen verfahren. Hahn 1 wurde vollständig geöffnet und Hahn 2 nur so weit, dass das Manometer einen Druckzuwachs von ungefähr 1 cm Schwefelsäure in der Minute anzeigte, in welcher Lage er dauernd festgehalten wurde. Der Druck in A wurde auf ungefähr 40 cm Quecksilber gehalten; wenn durch Öffnen und wieder Zuschliessen des Hahnes 1 auch der Raum R mit Luft von diesem Drucke gefüllt war, erzeugte dies beim langsamen Durchgange durch den Hahn 2 ein allmähliches Anwachsen des Druckes um ungefähr 0·1 cm Schwefelsäure in den Kapillaren. Mit Hahn 5 konnte also ein rascher, mit voll geöffnetem Hahn 1 ein regelmässig langsamer, und durch wiederholtes Öffnen und Schliessen des Hahnes 1 ein beliebig langsamer Druckzuwachs in den Kapillaren hervorgerufen werden.

Die Hähne 3 und 4 dienten in gleicher Weise zur Verminderung des Druckes. Durch Öffnen des Hahnes 3 konnte die Luft langsam durch die seitliche Kapillare entweichen, deren Ende unter die Oberfläche des Wassers M tauchte; diese Druckabnahme betrug ungefähr 2 mm Schwefelsäure in der Minute. Wurde der Hahn 4 geöffnet und wieder geschlossen, so dass der Inhalt des Raumes S auf Atmosphärendruck gebracht war, und wurde dann Hahn 3 geöffnet, so verminderte sich der Druck in den Kapillaren um ungefähr 1 cm Schwefelsäure. Zur Erzeugung einer Abnahme von mehreren Zentimetern Schwefelsäure erwies sich diese Einrichtung viel genauer als der Gebrauch eines einzigen Hahnes für das Ablassen der Luft.

b. Das Manometer.

Bei den ersten Versuchen wurden Quecksilbermanometer benutzt. Es ergab sich aber bald, dass Kapillaren, welche einen Druck von 30 bis 40 cm Quecksilber benötigten, selten mehr als drei oder vier aufeinander folgende richtige Ablesungen ermöglichten und auch so schwer herzustellen waren, dass die Anwendung von Röhren mit weiterem

Lumen sich als notwendig erwies. Dies führte natürlich zu leichteren Manometerflüssigkeiten, wodurch andererseits die abgelesenen Höhen wieder grösser wurden. Zuerst wurde Olivenöl angewandt; es war aber zu dickflüssig, um schnellen Druckänderungen folgen zu können. Dann wurde Naphtalindibromid probiert; es zeigte sich jedoch, dass dessen Dämpfe in die Kapillaren gelangten und die Ergebnisse beeinflussten. Schliesslich wurde das Manometer vollständig aus Glas gemacht, so dass Schwefelsäure benutzt werden konnte, welche gute Resultate lieferte. Es wurde die gewöhnliche Säure von 98 % angewandt und das offene Ende des Manometers durch Chlorcalciumröhren gegen die Luft geschützt. Das kürzere in der Figur angegebene Manometer wurde bei Messungen unterhalb 50 cm Druck benutzt, da die entsprechenden Ablesungen am grossen Manometer, das bis auf den Fussboden reichte, unbequem waren. Beim Nichtgebrauch des kleinen Manometers wurde dieses vom übrigen Apparat durch den Hahn 17 getrennt.

c. Die kapillaren Spitzen.

In der ersten Form des Apparates war nur eine Spitze vorgesehen, später wurden noch zwei hinzugefügt, und während des letzten Teils dieser Arbeit wurde ihre Zahl auf sieben vermehrt. Der Grund dafür war der, dass, wenn eine Reihe von Messungen bei verchiedener Temperatur angestellt wurde, eine oder mehrere dieser Spitzen aufhörten, gute Resultate zu liefern, während dann mit den übrigen guten Kapillaren die Messungen fortgesetzt werden konnten. Die Hähne 6—12 waren alle mit gleichdicken Glasröhren verbunden, an welchen je ein Glasrohr mit einer kapillaren Spitze durch Gummischlauch befestigt wurde. Eine luftdichte Verbindung zwischen diesem kurzen Stücke Schlauch und dem Glasrohr wurde dadurch hergestellt, dass die Verbindungsstellen mit Schellack überzogen wurden.

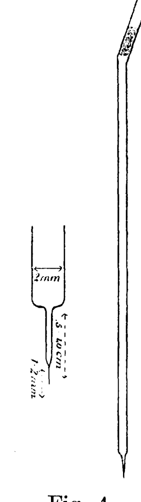


Fig. 4.

Die Form der Röhren zeigt Fig. 4; das obere Ende war von ziemlich starkem Glasrohr (Durchmesser 3 mm) und enthielt ein wenig Watte, um die Luft von etwa vorhandenem Staube zu befreien, ehe sie in die kapillare Spitze gelangte; daran war ein 15 cm langes Stück dünnwandiges Glasrohr von 2 mm im Durchmesser angeschmolzen. Das untere Ende des Rohres wurde dann in eine Kapillare von ungefähr 1 cm Länge und 0·5 mm Durchmesser ausgezogen. Die Herstellung der kapillaren Spitzen geschah nun

folgenderweise: Die Röhre, z. B. Nummer 12, wurde in senkrechter Lage festgehalten, so dass sich das kapillare Ende etwa 10 oder 15 cm über dem Tisch befand. Dabei waren Hähne 5 und 14 geschlossen, dagegen Hähne 12 und 13 geöffnet, um Atmosphärendruck innerhalb der Röhre zu haben. Dann wurde ein kurzer Glasstab fein ausgezogen und an das Ende der Kapillarröhre angeschmolzen, worauf die Kapillare gerade oberhalb dieser Stelle so lange durch eine kleine Flamme erwärmt wurde, bis sie durch das Gewicht des daran befestigten Glasstabes in eine sehr feine Kapillare ausgezogen wurde. Die Kapillare wurde dann ungefähr 5 mm unter der Verjüngung des Glasrohres abgeschnitten. Im folgenden wird die ganze Länge dieses Fadens die „kapillare Spitze“ genannt werden.

Darauf wurde Hahn 13 geschlossen und Hahn 5 geöffnet, so dass der Druck des Gefässes *A* sich der Luft in der Kapillare mitteilte. Die Spitze wurde unter die Oberfläche der Flüssigkeit getaucht, deren relative Oberflächenspannung gemessen werden sollte. Stiegen keine Blasen aus ihr auf, so wurde die Flüssigkeit entfernt und mit einer kleinen Schere ein kurzes Endchen der Kapillare abgeschnitten, worauf diese wieder in die Flüssigkeit getaucht wurde. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis Luftblasen aus der Kapillare hervordrangen. Dann wurde Hahn 5 gesperrt, 4 geöffnet und darauf 5 wieder vorsichtig geöffnet, bis der Druck im Apparat die Schwefelsäure bis in den oberen Teil des längeren Manometerrohres hebt (Hahn 14 ist gesperrt). Hierauf wird Hahn 5 wiederum gesperrt. Falls bei diesem Druck keine Luftblasen durch die kapillare Spitze ausströmen, wird die Flüssigkeit entfernt und die Spitze sehr gelinde mit Schmirgelpapier behandelt und wieder in die Flüssigkeit gebracht. Durch dieses Verfahren können Spitzen angefertigt werden, die zum Durchtretenlassen von Luftblasen einen Druck benötigen, der sich innerhalb ca. 10 cm Schwefelsäure beliebig herstellen lässt.

War der kapillare Faden länger als 2 mm, so wurde die Spitze verworfen und eine neue gemacht. Der Grund hierfür wird später auseinandergesetzt werden.

Nachdem die übrigen sechs Spitzen auf dieselbe Weise angefertigt waren, wurden alle sieben Röhrchen zu einem Bündel vereinigt und das Rohr *AB*, Fig. 5., von unten darüber geschoben. Der Durchmesser des Rohres *AB* wurde so gewählt, dass die sieben Röhrchen genug Spielraum hatten, um ohne seitliche Verschiebung auf und ab bewegt werden zu können. Es wurde durch ein Gummiband befestigt, das über den oberen Rand *AB* hinaus das Bündel fest umfasste.

Die sieben Spitzen wurden dann möglichst in eine horizontale

Ebene gebracht und in dieser Stellung vermittelst einer oder mehrerer Kupferdrähte C festgehalten.

d. Das Gefäss, welches die Flüssigkeit enthält, deren Oberflächenspannung zu messen ist.

Fig. 5 stellt dieses Gefäss dar. Es befindet sich in einem Thermostaten, der aus einer 5 Liter fassenden Flasche durch Absprengen des Bodens hergestellt war (siehe Fig. 3). Das Gefäss wurde derart darin befestigt, dass das Rohr H durch den im Halse der umgestülpten 5 Literflasche befindlichen Gummistopfen geschoben wurde (siehe Fig. 3). Der Durchmesser des Rohres J war so gewählt, dass das Rohr AB, welches die sieben Kapillarröhren umgab, gerade noch hineingeschoben werden konnte, bis dessen erste Erweiterung B auf dem oberen Rande des Rohres J auflag und so ein Weiterrutschen desselben verhinderte.

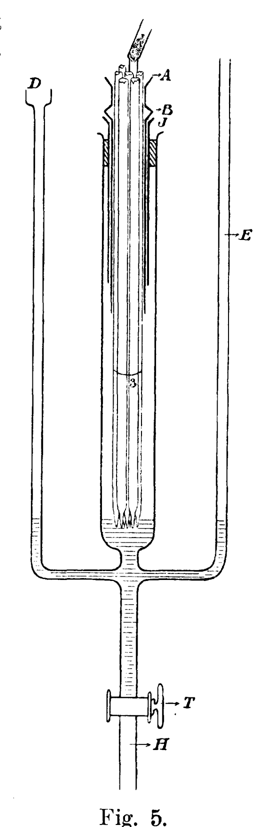


Fig. 5.

Die zu messende Flüssigkeit wurde vermittelst des Trichters D eingeführt (während Hahn T geschlossen war) und falls notwendig in Bewegung gesetzt, indem Luft durch das Rohr E geleitet wurde, welches mit Hahn 15 in Verbindung stand (siehe Fig. 3). Die sieben Kapillarröhren, die mit Kupferdraht zusammengebunden sind und nur durch das Gummiband in ihrer Lage gehalten werden, können nun auf oder ab bewegt werden, bis die Spitzen genügend weit unter den Spiegel der Flüssigkeit im Rohr eintauchen.

Hahn T kann durch einen Hebel von oben geöffnet und gesperrt werden.

e. Arbeitsmethode.

Nachdem die Flüssigkeit (immer 5 ccm) in das Gefäss im Thermostaten eingeführt worden ist, erreicht sie nach einigen Minuten die gewünschte Temperatur. Die Hähne 6 bis 11 werden dann gesperrt, und durch Öffnen von Hahn 5 wird der Druck gesteigert, bis Luftblasen aus der kapillaren Spitze, die mit Hahn 12 verbunden ist, austreten. Hahn 5 wird dann geschlossen, und durch abwechselnden Gebrauch der Hähne 3 und 4 wird der Druck jedesmal um 1 cm verringert,

bis der Blasenstrom aufhört. Auf diese Weise wird der Gleichgewichtsdruck für dieses Rohr innerhalb eines Zentimeters festgestellt. Darauf wird Hahn 1 geöffnet und, wie bereits vorher beschrieben, wird der Druck langsam gesteigert, bis wiederum Luftblasen aus der kapillaren Spitze austreten. Dann können vermittelst der Hähne 1 und 3 die Drucke, bei welchen die Luftblasen anfangen und aufhören auszutreten, auf $^1/_5$ mm bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden die Kapillaren von solchem Lumen gewählt, dass diese beiden Drucke (nämlich die Drucke, bei denen die Luftblasen einerseits anfangen und andererseits aufhören auszutreten) gleich waren.

Hahn 12 wird jetzt gesperrt und 11 geöffnet und der Gleichgewichtsdruck für die kapillare Spitze, die mit diesem Hahn in Verbindung steht, auf dieselbe Weise bestimmt u. s. w. für die übrigen Spitzen.

Nachdem die Flüssigkeit so gemessen wurde, wird sie durch den Hahn 16 entfernt. Das Gefäss wird darauf ausgespült, indem man einige ccm der nächsten Flüssigkeit hindurchlaufen lässt. Hahn 16 wird wieder gesperrt, 5 ccm dieser zweiten Flüssigkeit eingeführt und die Gleichgewichtsdrucke der Spitzen wie früher bestimmt.

Es stellte sich als notwendig heraus, zwischen zwei solchen Messungsreihen den Druck im Apparat unter den niedrigsten Gleichgewichtsdruck der kapillaren Spitzen zu verringern und alle Hähne 6 bis 12 offen zu halten. Der Grund hierfür ist folgender. Die Gummischläuche halten nicht ganz luftdicht und, falls die Zeit, die notwendig zum Austausch der Flüssigkeiten, etwas lang ist, so sinkt der Druck in den Röhren, bis er nicht mehr genügt, um ein Steigen der Flüssigkeit in denselben zu verhindern, und so die ganze innere Fläche der kapillaren Spitze benetzt wird, anstatt nur der Rand der Öffnung. Die Benetzung ist im Falle einer einzigen Flüssigkeit ohne Einfluss auf den Gleichgewichtsdruck der kapillaren Spitzen, dagegen macht sie bei vielen binären und ternären Gemischen die kapillaren Spitzen für weitere Messungen unbrauchbar. Dieser Übelstand kann beseitigt werden, indem man alle Hähne 6 bis 12 offen lässt, ausser während der Messungen selbst, wann natürlich nur einer zur Zeit geöffnet wird.

Der Druck in der Zeit zwischen zwei Messungsreihen wurde unter dem niedrigsten Gleichgewichtsdruck der kapillaren Spitzen gehalten, weil beobachtet wurde, dass der Gleichgewichtsdruck einer Spitze für eine bestimmte Flüssigkeit stetig zunahm, falls die Luft dauernd durch diese Spitze strömte; deswegen darf die Luft nur während der Messung selbst durch die Spitzen austreten.

3. Eigentümlichkeiten der kapillaren Spitzen.

Auf Seite 136 wurde bemerkt, dass Spitzen mit kapillarem Faden, der länger als 2 mm war, verworfen wurden. Ein näheres Studium der Eigentümlichkeiten der Spitzen wird dieses Verfahren rechtfertigen.

Die kapillaren Spitzen können im grossen und ganzen in zwei Klassen geteilt werden.

1. Solche, in welchen der kapillare Faden kürzer als 2 mm ist.
2. Solche, in welchen er länger als 4 mm ist.

Zwischen diesen beiden Grenzen können die kapillaren Spitzen richtige oder falsche Werte geben. Bei den ersten Versuchen wurden fast ausschliesslich kapillare Spitzen der zweiten Art benutzt, da die Herstellung derselben viel leichter ist. Das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke für zwei Flüssigkeiten, die mit diesen Spitzen bestimmt wurden, wurde durchweg kleiner gefunden, als das Verhältnis der Oberflächenspannungen dieser zwei Flüssigkeiten, falls diese nach der Methode der Steighöhe bestimmt waren. Folgende Zahlen geben einige Beispiele hiervon.

Oberflächenspannung von Wasser bei 18° = 7·645
„ „ Alkohol „ „ = 2·453

$$\text{Verhältnis} = \frac{7{\cdot}645}{2{\cdot}453} = 3{\cdot}117.$$

Die Gleichgewichtsdrucke für diese beiden Flüssigkeiten mit kapillaren Spitzen mit langem Faden ergaben:

Tabelle 1.

Spitze	Gleichgewichtsdrucke in cm H_2SO_4		Verhältnis
	Wasser	Alkohol	
Nr. 1	125·94	41·32	3·071
„ 2	160·70	53·54	3·048
„ 3	88·30	28·67	3·090
„ 4	94·15	30·51	3·086

Im Falle von Alkohol und Äther:

Oberflächenspannung von Alkohol bei 15° = 2·453
„ „ Äther „ „ = 1·796

$$\text{Verhältnis} = \frac{2{\cdot}453}{1{\cdot}796} = 1{\cdot}366.$$

Tabelle 2.

Spitze	Gleichgewichtsdrucke		Verhältnis
	Alkohol	Äther	
Nr. 1	88·58	70·50	1·222
„ 2	82·44	62·40	1·300
„ 3	103·98	80·00	1·297
„ 4	109·70	80·55	1·363
„ 5	100·38	79·90	1·271

Diese Daten zeigen, dass entweder der niedrige oder vielleicht beide Drucke zu hoch sind. Nimmt man z. B. an, dass die ersten Messungen für Wasser und Alkohol einen konstanten Fehler erhalten, und vermindert man die beiden Drucke um die ganz willkürliche Grösse 1·32 cm, so erhält man Zahlen, die im verlangten Verhältnis stehen, nämlich:

$$\frac{124{\cdot}62}{40} = 3{\cdot}116.$$

Zuerst vermutete ich, dass diese Abweichung daher rührte, dass der Gleichgewichtsdruck in geringem Masse von dem Dampfdruck der Flüssigkeit beeinflusst wurde, die als Gegendruck an der Öffnung der kapillaren Spitze wirkte. Diese Vermutung wurde widerlegt durch die Thatsache, dass auch keine besseren Resultate erhalten wurden, falls die Luft vor dem Eintritt in die kapillare Spitze mit den Dämpfen der betreffenden Flüssigkeit gesättigt war.

Es wurden dann eine Reihe von Messungen gemacht, um den Einfluss der Länge des kapillaren Fadens auf den Gleichgewichtsdruck zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, dass die innere Reibung der Luft in dem kapillaren Faden die Ursache des vermehrten Druckes war.

Folgende Tabelle enthält einige Resultate, die mit einer Kapillaren von allmählich abnehmender Länge und daher auch von allmählich abnehmender innerer Reibung erhalten wurden. Man sieht daraus, dass mit der Abnahme der letzteren die Daten sich denen nähern, die nach der Methode der Steighöhe gefunden wurden.

Tabelle 3.

Länge des Fadens	Drucke			Verhältnisse		
	Wasser	Alkohol	CS_2	H_2O / Alkohol	H_2O / CS_2	Alkohol / CS_2
5 cm	129·22	71·74	84·94	1·801	1·522	0·735
4 „	87·80	45·84	51·96	1·916	1·690	0·871
3 „	54·13	20·65	24·65	2·618	2·196	0·837
2 „	24·43	7·34	12·41	3·327	1·972	0·591
Steighöhe-Methode				3·117	2·030	0·760

Die Vermutung, dass die Abweichung von der inneren Reibung der Luft herrührt, wird noch durch verschiedene andere Befunde unterstützt.

1. Wenn zwei kapillare Röhren denselben Gleichgewichtsdruck für ein und dieselbe Flüssigkeit anzeigen, so hat ausnahmslos diejenige mit längerem Faden auch ein grösseres Lumen als die mit kürzerem Faden.

2. Der Luftblasenstrom, der von einer kurzen kapillaren Spitze austritt, ist ununterbrochen und hört plötzlich auf, wenn der Druck bis



zum Gleichgewichtsdruck erniedrigt wird. Dagegen tritt von einer längeren kapillaren Spitze ein intermittierender Luftblasenstrom aus. Dieses Intermittieren lässt sich am besten erklären durch die innere Reibung in der längeren Röhre, welche eine sofortige Transmission des Druckes von dem Apparat zur kapillaren Spitze verhindert, wenn der Druck hier durch die auftretenden Blasen verringert wurde.

Die beiden folgenden Tabellen geben die Resultate, die mit kapillaren Spitzen der Form 1, d. h. mit sehr kurzem kapillaren Faden erhalten wurden.

Tabelle 4.

Spitzen	Drucke		Verhältnis
	Wasser	Alkohol	
Nr. 1	136·20	43·80	3·109
„ 2	142·62	45·63	3·112
„ 3	121·06	38·65	3·119
„ 4	129·08	41·43	3·115
		Mittel	= 3·114

Tabelle 5.

Spitzen	Drucke		Verhältnis
	Alkohol	Äther	
Nr. 1	73·30	53·67	1·366
„ 2	61·95	45·40	1·365
„ 3	66·40	48·76	1·362
„ 4	59·65	43·60	1·368
		Mittel	= 1·364

Die Ergebnisse zeigen eine vollständige Übereinstimmung der Verhältnisse der Gleichgewichtsdrucke und der Verhältnisse der Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass nur Spitzen von der Form 1 gute Resultate gaben, wurde eine grosse Anzahl Messungen gemacht ähnlich denen in den folgenden Tabellen, um festzustellen, ob bei verschiedenen Flüssigkeiten das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke für verschiedene kapillare Spitzen immer dasselbe blieb.

In der ersten Tabelle wurde Äther als Normalflüssigkeit gewählt. Er hat eine Oberflächenspannung von 1·744 bei 18°. Die Gleichgewichtsdrucke von vier kapillaren Spitzen wurden beim Äther gemessen und darauf die Gleichgewichtsdrucke derselben vier Spitzen beim Chloroform. Das Verhältnis der Drucke ergab den Wert 2·730 als Oberflächenspannung des Chloroforms. Nun wurden vier neue Spitzen hergestellt und die Gleichgewichtsdrucke derselben für Chloroform und

Schwefelkohlenstoff gemessen. Nimmt man den Wert 2·730 als Oberflächenspannung des Chloroforms, so ergiebt sich aus diesen Gleichgewichtsdrucken der Wert 3·221 als Oberflächenspannung von Schwefelkohlenstoff. Die Oberflächenspannungen in der zweiten und dritten Tabelle wurden auf dieselbe Weise berechnet.

Tabelle 6.

Spitzen	Stoffe	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen			
Erste	Äther	76·99	76·28	51·33	70·57	1·744	1·744	1·744	1·744
vier Spitzen	Chloroform	130·72	119·13	80·48	109·88	2·733	2·724	2·729	2·735
Zweite	Chloroform	108·80	110·29	96·80	107·60	2·730	2·730	2·730	2·730
vier Spitzen	CS_2	128·07	130·45	114·50	127·15	3·214	3·228	3·221	3·222
dritte	Äther	54·76	68·50	49·55	58·72	1·744	1·744	1·744	1·744
vier Spitzen	Benzol	90·88	113·81	82·15	97·34	2·894	2·899	2·898	2·898
vierte	Benzol	114·37	99·81	128·73	126·57	2·898	2·898	2·898	2·894
vier Spitzen	Aceton	93·67	81·74	105·50	103·77	2·373	2·373	2·372	2·372
fünfte	Aceton	91·50	119·72	103·40	114·24	2·372	2·372	2·372	2·372
vier Spitzen	CS_2	124·40	162·20	140·20	155·58	3·226	3·226	3·228	3·233
sechste	Wasser	141·71	119·80	110·42	128·78	7·592	7·592	7·592	7·592
vier Spitzen	Alkohol	44·94	38·12	35·12	40·89	2·413	2·413	2·415	2·411
siebente	Alkohol	98·72	101·40	88·18	91·43	2·413	2·413	2·413	2·413
vier Spitzen	Benzol	112·00	120·09	105·90	109·60	[2·735]	2·901	2·898	2·897
achte	Benzol	107·63	84·20	114·31	106·30	2·898	2·898	2·898	2·898
vier Spitzen	CS_2	119·60	93·67	127·20	118·38	3·225	3·223	3·226	3·230

Auf diese Weise erhalten wir 12 Werte für die Oberflächenspannung von Schwefelkohlenstoff, deren Mittelwert gleich 3·224 ist. Neun der zwölf Werte weichen um weniger als 0·1% von diesem Mittelwert ab.

Die nach demselben Verfahren erhaltenen sieben Werte für Benzol weichen ebenfalls um weniger als 0·1% vom Mittelwert ab.

Übereinstimmung der Resultate bei Anwendung von Kapillaren mit variierenden Durchmessern.

Dieser Punkt wurde erst in der letzten Zeit dieser Arbeit untersucht: aber glücklicherweise war die Grösse der früher benutzten kapillaren Spitzen immer noch reichlich innerhalb der Grenzen, in welchen man gute Resultate erhält.

Nach der Theorie sollten die Messungen, da sie nur relativ sind, mit beliebig weiten Kapillaren korrekte Resultate geben, aber das Experiment zeigt, dass dies nicht der Fall ist.

Eine Reihe von Messungen mit Wasser und Äther wurde mit kapillaren Spitzen von allmählich abnehmenden Radien ausgeführt oder, in anderen Worten, mit allmählich zunehmenden Gleichgewichtsdrucken. Die Ergebnisse zeigen, dass kapillare Spitzen, deren Gleichgewichtsdruck

für Wasser unter 50 cm Schwefelsäure liegt, ausnahmslos voneinander abweichende Ablesungen ergeben, in manchen Fällen bis zu 2%. Ebenfalls ergab sich, dass der Druck, der nötig ist, um die ersten Luftblasen zu bilden (Anfangsdruck), grösser ist, als der Druck, bei welchem der Strom der Luftblasen aufhört (Aufhördruck).

Folgende Tabellen enthalten die Resultate für Röhren von allmählich abnehmenden Radien.

Tabelle 7.

Röhren mit einem Gleichgewichtsdruck unter 20 cm H_2SO_4.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	14·92	14·66	9·15	8·90	12·60	12·42
	14·59	14·47	9·42	9·30	12·71	12·19
	14·63	14·49	9·70	8·90	12·57	12·37
	14·01	14·36	9·43	8·22	12·92	12·31
Äther	11·50	9·68	10·22	9·72	18·72	17·62
	9·72	9·59	11·41	10·10	19·52	16·21
	9·76	9·51	10·90	9·81	19·22	16·60
	9·58	9·54	11·68	10·31	18·81	17·14

Tabelle 8.

Röhren mit einem Gleichgewichtsdruck unter 30 cm H_2SO_4.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	22·78	22·58	25·00	24·72	29·30	29·04
	22·62	22·54	25·12	24·79	29·29	29·15
	22·61	22·52	24·88	24·76	29·26	29·07
	22·59	22·54	24·87	24·71	29·19	29·11
	22·70	22·63	25·03	24·78	29·29	29·14
Äther	23·88	23·48	27·62	26·72	23·80	23·20
	23·90	23·40	27·54	27·12	23·65	23·02
	23·46	23·10	27·22	26·60	23·24	22·98
	23·01	22·76	27·81	27·14	23·95	23·33
	23·32	23·12	27·62	27·43	23·32	23·04

Tabelle 9.

Röhren mit einem Gleichgewichtsdruck unter 40 cm H_2SO_4.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	38·92	38·65	34·80	34·76	37·70	36·64
	38·76	38·59	34·80	34·72	37·60	37·22
	38·81	38·63	34·87	34·84	37·68	37·05
	38·77	38·58	34·96	34·79	37·56	37·25
	38·80	38·64	34·60	33·90	37·48	37·26

Bei Röhren von dieser Grösse wurden für Äther ganz gute Resultate erhalten.

Mit kapillaren Spitzen, die Drucke zwischen 40 und 80 cm Schwefelsäure benötigen, um Luftblasen in Wasser zu bilden, geben gleich aufeinander folgende Ablesungen, die ebenso variieren, wie die der weiteren Spitzen. Oberhalb 80 cm Schwefelsäure dagegen geben die kapillaren Spitzen aufeinander folgende Ablesungen die gewöhnlich sehr wenig voneinander abweichen; ebenso sind bei diesen Drucken die Punkte, bei denen die Blasenbildung beginnt und aufhört, identisch.

Tabelle 10.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	108·00	107·94	81·46	81·49	198·75	198·74
	107·92	107·93	81·46	81·48	198·73	198·74
	107·93	107·94	81·47	81·48	198·73	198·73
	107·93	107·94	81·46	81·47	188·72	198·74
	107·93	107·93				

Geht man ins andere Extrem und benutzt kapillare Spitzen mit sehr grossem Gleichgewichtsdrucke, so zeigt sich dasselbe Phänomen, dass mit den sehr weiten Spitzen eintrat; die Anfangs- und Aufhörpunkte sind nicht mehr identisch, aber mit dem Unterschied, dass sie in diesem Falle bestimmte Werte haben.

Die folgenden Messungen wurden mit einem Quecksilbermanometer ausgeführt.

Tabelle 11.

Drucke in cm Quecksilber.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	64·52	62·92	58·92	57·80	65·28	63·50
	64·55	62·96	58·92	57·80	65·28	63·50
	64·53	62·97	58·92	57·80	65·28	63·50
	64·55	62·96	58·92	57·80	65·28	63·50
Alkohol	20·70	20·66	18·90	18·85	20·88	20·87
	20·70	20·68	18·91	18·86	20·86	20·87
	20·68	20·67	18·93	18·85	20·89	20·86
	20·67	20·63	18·93	18·85	20·88	20·86
Verhältnisse	$\frac{64·52}{20·68}$ = 3·119	$\frac{62·95}{20·67}$ = 3·025	$\frac{58·92}{18·92}$ = 3·117	$\frac{57·80}{18·85}$ = 3·069	$\frac{65·78}{20·88}$ = 3·117	$\frac{63·50}{20·86}$ = 3·041

Das Verhältnis der Oberflächenspannung von Wasser und Alkohol ist 3·117, wie früher gezeigt wurde (siehe S. 139). Dieser Wert stimmt

genau überein mit dem Verhältnis der mit sehr feinen Röhren gefundenen Gleichgewichtsdrucke, wenn man die Anfangsdrucke als Gleichgewichtsdrucke nimmt.

Erweitert man die kapillare Spitze, d. h. vermindert man den Gleichgewichtsdruck, so nähern sich die Anfangs- und Aufhörpunkte, bis sie bei ca. 30 cm Quecksilber für Wasser identisch werden.

Tabelle 12.

Drucke in ccm Quecksilber.

Flüssigkeit	Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze		Vierte Spitze	
	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke	Anfangsdrucke	Aufhördrucke
Wasser	49·50	49·21	37·97	37·85	30·68	30·58	28·68	28·67
	49·51	49·20	37·93	37·83	30·61	30·57	28·68	28·67
	49·50	49·20	37·94	37·83	30·60	30·57	28·68	28·67
	49·50	49·20	37·93	37·83	30·61	30·57	28·68	28·67

Diese Messungen zeigen, dass bei Wasser, dessen Oberflächenspannung ungefähr 7 ist, kapillare Spitzen mit einem Gleichgewichtsdruck von 100 bis 300 cm benutzt werden müssen. Bei Alkohol, dessen Oberflächenspannung ungefähr 2 ist, muss der Gleichgewichtsdruck zwischen 40 und 160 cm Schwefelsäure liegen. Meine Messungen wurden mit Spitzen ausgeführt, deren Gleichgewichtsdruck zwischen 80 und 200 cm Schwefelsäure variierte, also innerhalb der oben ausgeführten Grenzen.

4. Mögliche Fehlerquellen der Messungen.

1. Änderung der Dichte der Schwefelsäure im Manometer.

Diese Änderung wurde möglichst verhindert dadurch, dass das Manometer von einem zweiten weiten Rohr umgeben wurde, welches als Luftmantel diente. Es ist also eine Korrektion für den Unterschied der Dichte am Anfang und am Ende jeder Messungsreihe zu machen; z. B., dauert eine Messungsreihe eine Stunde, so würde einer Zunahme der Zimmertemperatur von 1° während dieser Zeit eine Dichteänderung von 1·8400 auf 1·8386 entsprechen. Die Korrektion der letzten Ablesung für eine Säule von 100 cm beträgt dann 0·5 mm, eine Grösse, die vernachlässigt werden kann.

2. Eine zweite mögliche Fehlerquelle besteht in der Tiefe, bis zu welcher die kapillaren Spitzen in die Flüssigkeit eingetaucht werden. Im Laufe einer Messungsreihe wurde die Lage der kapillaren Spitzen nicht verändert, und immer war das eingeführte Volum Flüssigkeit dasselbe, nämlich 5 ccm, gemessen bei derselben Temperatur wie die des

Thermostats. Durch dieses Verfahren erreichte man, dass die Spitzen immer gleich weit in die Flüssigkeit eintauchten.

Die Dichte des Flüssigkeitsvolums oberhalb der Spitzen ändert sich aber.

Im Falle der Salzlösungen z. B. war die grösste Änderung der Dichte 1 bis 1·2, so dass, wenn die kapillaren Spitzen 2 mm in die Flüssigkeit eintauchen, die sich ergebende Korrektion:

$$\frac{2{\cdot}36\,\text{mm} - 2{\cdot}00\,\text{mm}}{\text{Dichte der } H_2SO_4} = \frac{36}{1{\cdot}8} = 0{\cdot}2\,\text{mm}$$

ist, die wiederum vernachlässigt werden kann.

Da diese neue Methode nur eine relative ist, so muss eine Flüssigkeit als Normale gewählt werden, deren Oberflächenspannung bei jeder Temperatur bekannt ist.

Bei den Untersuchungen über Salzlösungen wurde Wasser als Vergleichsflüssigkeit gewählt, später bei den organischen Flüssigkeiten, die gewöhnlich eine kleine Oberflächenspannung haben, wurde Alkohol benutzt. Diese beiden Flüssigkeiten sind schon oft von früheren Forschern nach der Methode der Steighöhe untersucht worden. Es wurde auf S. 144 gezeigt, dass das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke derselben kapillaren Spitze für diese beiden Flüssigkeiten dasselbe ist, wie das Verhältnis der Oberflächenspannungen dieser Flüssigkeiten, falls es nach der Methode der Steighöhen bestimmt wird. Auch die Temperaturkoëffizienten der Oberflächenspannung dieser beiden Flüssigkeiten sind, wie später gezeigt wird, genau dieselben bei beiden Methoden.

Wasser ist den anderen Flüssigkeiten als Vergleichsflüssigkeit sehr vorzuziehen. Obgleich organische Verunreinigungen die Oberflächenspannung sehr herabsetzen, haben die gewöhnlichen anorganischen Verunreinigungen scheinbar keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung. In der That darf das Wasser deutlich gefärbt sein durch gelöste gefärbte Salze, während die Oberflächenspannung scheinbar unverändert bleibt.

Die Oberflächenspannung des Alkohols aber steigt merklich, wenn er einige Minuten lang der Luft ausgesetzt wird. Dies rührt natürlich her von der Absorption des Wasserdampfes aus der Luft.

Volkmann[1]) und Quincke haben gefunden, dass die Oberflächenspannung des Wassers durch die Menge der darin gelösten Luft scheinbar beeinflusst wird. Volkmann fand folgende Unterschiede:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **11**, 193.

Röhrenradius = 2·253 mm.

Zeit in Minuten	Steighöhe in mm Luftfreies Wasser	Luftgesättigtes Wasser
0	12·13	11·985
10	12·09	11·975
15		11·970
20	12·08	
30	12·07	

Diese Zahlen ergeben einen Unterschied der Oberflächenspannung von ca. 1·590.

Diese Messungen wurden nach der neuen Methode wiederholt, aber kein Unterschied der Oberflächenspannungen bei beiden Flüssigkeiten gefunden. Gase, wie Kohlendioxyd, Stickstoff oder Wasserstoff haben auch keinen merklichen Einfluss auf die Oberflächenspannung, Gase, wie Ammoniak oder Chlorwasserstoff haben, dagegen einen grossen Einfluss.

5. Oberflächenspannung von Salzlösungen.

Infolge der Thatsache, dass sich die Oberflächenspannung der Salzlösungen dem Salzgehalt der Lösungen fast genau proportional ändert, ist dieser Teil der ganzen Frage längst sehr eingehend untersucht; und da die folgenden Messungen nur eine Wiederholung der Arbeiten früherer Experimentatoren ist, so dürfte es zweckmässig sein, eine kurze Angabe der Hauptresultate, die bisher gefunden, vorauszuschicken.

Quincke[1]) hat zuerst mittels der Steighöhe und Blasenmethode eine grosse Anzahl von Salzlösungen untersucht und gelangte auf Grund dieser Experimente zu folgendem allgemeinen Satze:

„Äquivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht geben Salzlösungen von nahezu gleicher Kohäsion oder Oberflächenspannung. In der That lassen sich bei den Chloriden die Beobachtungen an Kapillarröhren durch die Gleichung:

$$\gamma = 7{\cdot}35 + 0{\cdot}1783\, y$$

darstellen, wo:

γ = die Kapillaritätskonstante,

y = die Zahl von Salzäquivalenten (Cl_2 enthaltend) auf 100 H_2O,

0·1783 = Konstante für Lösungen von Chloriden.

Diese Gleichung gilt jedoch nur für verdünnte Lösungen; bei konzentrierten Lösungen (die keine konstante Steighöhe in Kapillarröhren geben) weichen die nach der obigen Formel berechneten von den beobachteten Daten bis zu 10% ab.

[1]) Pogg Ann. **160**, 337. 560.

Volkmann[1]) untersuchte diesen Punkt näher und fand, dass auch konzentrierte Salzlösungen bestimmte Steighöhen geben, wenn man die kapillaren Wände vollständig benetzt und die Salzlösung mit Luft sättigt. Er wiederholte Quinckes Messungen und kommt zu dem Schluss, dass dessen Konstante für alle Chloride nicht gilt. Er erhielt folgende Werte:

$NaCl$	0·181
KCl	0·159
$AmCl$	0·130
$MgCl_2$	0·197
$BaCl_2$	0·174
$SrCl_2$	0·187
$CaCl_2$	0·204

Rother[2]) konnte die Angabe Volkmanns für KCl und $NaCl$ bestätigen, erhielt jedoch etwas abweichende Konstanten:

$NaCl$	0·1566
KCl	0·1666

In den folgenden Messungen wurde der Fehler begangen, kapillare Spitzen mit zu grossem Lumen anzuwenden. Wie sich später herausstellte, geben kapillare Spitzen von 200—300 cm Schwefelsäuredruck viel bessere Resultate. Die gefundenen Resultate sprechen jedoch für Quinckes Ansicht, dass die Konstante für alle Chloride dieselbe ist. Die Abweichungen sind so gering, dass sie sehr wohl von dem oben genannten Fehler herrühren können.

Tabelle 13.
$LiCl$-Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke						
H_2O	112·81	117·02	110·82	116·78	112·90	107·01	115·31
1/4-norm.	113·60	117·82	111·74	117·60	113·81	107·90	115·90
1/2 „	114·38	118·60	112·44	118·45	114·53	108·62	116·76
1 „	115·45	120·08	113·63	119·56	115·96	109·94	118·08
2 „	118·21	122·62	116·41	122·48	118·41	112·46	120·91
4 „	123·41	127·81	121·21	127·52	123·58	117·41	126·03

Konzentration	Oberflächenspannungen							Mittelwerte
H_2O	7·567	7·557	7·557	7·612	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·612	7·608	7·621	7·612	7·617	7·621	7·591	7·612
1/2 „	7·667	7·661	7·670	7·667	7·665	7·670	7·643	7·663
1 „	7·736	7·754	7·752	7·738	7·759	7·762	7·732	7·748
2 „	7·923	7·910	7·941	7·925	7·926	7·940	7·914	7·925
4 „	8·268	8·254	8·268	8·252	8·256	8·280	8·250	8·261

[1]) Wied. Ann. **11**, 177; **17**, 353. [2]) Wied. Ann. **21**, 576 (1884).



Tabelle 14.

NaCl-Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke						
H_2O	117·01	107·72	113·50	112·90	107·07	115·12	112·66
$^1/_4$-norm.	117·83	108·49	114·20	113·70	107·87	115·96	113·40
$^1/_2$ „	117·60	109·21	115·00	114·43	108·58	116·74	114·20
1 „	120·05	110·45	116·25	115·84	110·01	118·06	115·32
2 „	122·90	113·28	119·08	118·54	112·68	120·98	118·26
4 „							

Konzentration	Oberflächenspannungen							Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_4$-norm.	7·610	7·607	7·603	7·610	7·612	7·615	7·605	7·610
$^1/_2$ „	7·661	7·661	7·656	7·660	7·668	7·661	7·661	7·662
1 „	7·752	7·749	7·743	7·752	7·762	7·747	7·752	7·751
2 „	7·934	7·940	7·927	7·938	7·943	7·943	7·928	7·933
4 „								7·273

Tabelle 15.

KCl-Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke						
H_2O	117·06	107·62	113·58	112·99	107·07	115·20	112·78
$^1/_4$-norm.	117·80	108·52	114·30	113·79	107·87	115·94	113·50
$^1/_2$ „	118·60	109·15	115·14	114·52	108·58	116·70	114·23
1 „	120·00	110·33	116·25	115·93	109·91	118·06	115·32
2 „	122·80	113·18	119·16	118·48	112·50	120·85	118·14
4 „	127·94	118·20	124·20	123·54	117·64	125·95	123·36

Konzentration	Oberflächenspannungen							Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_4$-norm.	7·605	7·613	7·603	7·608	7·612	7·605	7·609	7·608
$^1/_2$ „	7·658	7·658	7·658	7·656	7·668	7·644	7·658	7·658
1 „	7·747	7·743	7·736	7·754	7·760	7·745	7·740	7·746
2 „	7·929	7·947	7·927	7·912	7·940	7·917	7·921	7·928
4 „	8·260	8·299	8·261	8·260	8·300	8·262	8·264	8·272

Tabelle 16.

NH_4Cl-Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke					
H_2O	117·26	107·47	113·13	107·50	115·12	112·56
$^1/_4$-norm.	117·90	108·17	114·42	108·10	115·75	113·18
$^1/_2$ „	118·58	108·88	115·54	108·80	116·36	113·88
1 „	119·60	109·63	117·78	109·71	117·32	114·90
2 „	121·88	111·81	117·78	111·85	119·64	117·02
4 „	126·45	116·04	122·16	116·16	124·28	121·48

Konzentration	Oberflächenspannungen						Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·598	7·603	7·577	7·597	7·597	7·599	7·594
1/2 „	7·643	7·654	7·642	7·647	7·637	7·645	7·645
1 „	7·717	7·717	7·718	7·711	7·700	7·714	7·711
2 „	7·850	7·856	7·865	7·857	7·852	7·856	7·856
4 „	8·147	8·158	8·158	8·158	8·157	8·154	8·155

Tabelle 17.

$BaCl_2$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke					
H_2O	117·04	107·54	112·91	107·05	114·83	112·27
1/4-norm.	117·77	108·40	113·61	107·85	115·62	112·96
1/2 „	118·60	109·00	114·38	108·56	116·42	113·65
1 „	119·75	110·13	115·55	109·63	117·50	114·70
2 „	122·57	112·98	118·35	112·08	120·28	117·50

Konzentration	Oberflächenspannungen						Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·603	7·598	7·605	7·614	7·611	7·602	7·605
1/2 „	7·658	7·640	7·663	7·663	7·649	7·656	7·655
1 „	7·731	7·736	7·736	7·732	7·720	7·736	7·732
2 „	7·912	7·923	7·911	7·916	7·918	7·934	7·919

Tabelle 18.

$SrCl_2$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke				
H_2O	117·12	107·71	113·03	107·08	114·76
1/4-norm.	117·81	108·58	113·70	107·83	115·64
1/2 „	118·71	109·21	114·33	108·56	116·31
1 „	119·83	110·32	115·49	109·74	117·48
2 „	122·67	113·03	118·41	112·11	120·21

Konzentration	Oberflächenspannungen					Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·600	7·619	7·600	7·608	7·615	7·607
1/2 „	7·658	7·657	7·640	7·661	7·660	7·656
1 „	7·731	7·736	7·721	7·747	7·739	7·731
2 „	7·912	7·929	7·916	7·911	7·916	7·914

Tabelle 19.

$CaCl_2$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke			
H_2O	111·26	112·21	110·73	120·08
1/4-norm.	112·98	114·21	112·72	121·53
1/2 „	115·00	116·59	114·52	125·60
1 „	118·51	120·31	116·93	128·82

Konzentration	Oberflächenspannungen				Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·674	7·691	7·693	7·638	7·674
1/2 „	7·809	7·852	7·816	7·780	7·814
1 „	8·433	8·111	8·110	7·989	8·161

Tabelle 20.

$MgCl_2$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke					
H_2O	113·08	119·76	108·20	111·93	106·78	106·83
1/4-norm.	113·88	120·54	108·94	112·52	107·57	107·57
1/2 „	114·58	121·34	109·59	113·23	108·29	108·29
1 „	115·86	122·46	110·53	114·42	109·31	109·26
2 „	118·40	124·93	113·08	116·74	111·45	111·38
4 „	123·54	130·75	118·50	122·44	117·01	117·00

Konzentration	Oberflächenspannungen						Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·602	7·605	7·620	7·598	7·615	7·614	7·609
1/2 „	7·656	7·656	7·656	7·647	7·663	7·662	7·657
1 „	7·741	7·727	7·678	7·727	7·737	7·729	7·734
2 „	7·911	7·881	7·898	7·884	7·884	7·880	7·889
4 „	8·267	8·247	8·279	8·268	8·279	8·279	8·267

Tabelle 21.

K_2SO_4 - Lösungen.

Konzentr.	Gleichgewichtsdrucke						
H_2O	113·19	120·40	108·40	112·03	107·30	107·17	108·57
1/16-norm.	113·58	120·72	108·75	112·25	107·68	107·47	108·90
1/8 „	114·00	121·02	109·13	112·68	108·10	107·99	109·41
1/4 „	114·52	121·50	109·51	113·00	—	108·39	109·73
1/2 „	115·52	122·68	110·65	114·06	109·41	109·59	110·73

Konzentr.	Oberflächenspannungen							Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/16-norm.	7·586	7·573	7·580	7·568	7·586	7·580	7·580	7·579
1/8 „	7·608	7·603	7·605	7·600	7·612	7·612	7·613	7·609
1/4 „	7·643	7·642	7·633	7·621	—	7·642	7·638	7·636
1/2 „	7·711	7·710	7·712	7·691	7·705	7·709	7·703	7·709

Tabelle 22.

Na_2SO_4 - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke					
H_2O	113·19	117·84	114·66	113·16	104·82	107·15
$^1/_{16}$-norm.	113·60	118·18	115·08	113·60	105·13	107·43
$^1/_8$ „	113·86	118·50	115·34	113·90	105·40	107·87
$^1/_4$ „	114·52	119·10	115·98	114·52	106·13	108·27
$^1/_2$ „	115·54	120·22	116·81	115·01	107·27	109·48

Konzentration	Oberflächenspannungen						Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_{16}$-norm.	7·582	7·578	7·584	7·586	7·578	7·577	7·581
$^1/_8$ „	7·597	7·600	7·602	7·603	7·602	7·608	7·602
$^1/_4$ „	7·643	7·637	7·640	7·645	7·652	7·650	7·644
$^1/_2$ „	7·713	7·709	7·701	7·720	7·727	7·720	7·715

Tabelle 23.

$MgSO_4$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke					
H_2O	116·56	118·18	113·98	118·10	110·55	108·12
$^1/_{16}$-norm.	117·00	118·60	114·38	118·35	110·94	108·52
$^1/_8$ „	117·26	118·97	114·52	118·71	111·30	108·91
$^1/_4$ „	118·03	119·58	115·33	119·35	112·00	109·53
$^1/_2$ „	119·10	120·60	116·34	120·42	113·12	110·62
1 „	121·10	122·53	118·31	122·50	114·97	112·60

Konzentration	Oberflächenspannungen						Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_{16}$-norm.	7·584	7·582	7·582	7·571	7·581	7·586	7·581
$^1/_8$ „	7·602	7·603	7·591	7·595	7·607	7·612	7·603
$^1/_4$ „	7·649	7·647	7·638	7·635	7·656	7·656	7·645
$^1/_2$ „	7·720	7·707	7·709	7·710	7·731	7·731	7·718
1 „	7·850	7·816	7·839	7·836	7·861	7·798	7·832

Tabelle 24.

$MnSO_4$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke			
H_2O	118·40	102·26	119·56	114·98
$^1/_{16}$-norm.	118·77	102·70	120·00	115·46
$^1/_8$ „	119·31	103·03	120·38	115·78
$^1/_4$ „	120·08	103·83	121·19	116·55
$^1/_2$ „	120·98	104·69	122·27	117·68
1 „	123·00	106·30	124·13	119·40

Konzentration	Oberflächenspannungen				Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_{16}$-norm.	7·582	7·586	7·580	7·586	7·583
$^1/_8$ „	7·611	7·608	7·605	7·607	7·608
$^1/_4$ „	7·656	7·667	7·649	7·660	7·658
$^1/_2$ „	7·711	7·717	7·726	7·727	7·720
1 „	7·848	7·849	7·838	7·845	7·845

Tabelle 25.

KNO_3 - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke				
H_2O	107·60	109·18	121·96	116·04	113·80
$^1/_4$-norm.	108·29	110·02	122·88	116·88	114·62
$^1/_2$- „	109·00	110·75	123·38	117·58	115·36
1- „	109·82	111·45	124·11	118·38	116·30
2- „	111·95	113·38	126·35	120·41	118·18

Konzentration	Oberflächenspannungen					Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_4$-norm.	7·603	7·612	7·612	7·610	7·610	7·609
$^1/_2$- „	7·652	0·660	7·643	7·656	7·659	7·654
1- „	7·711	7·711	7·691	7·709	7·718	7·708
2- „	7·861	7·846	7·832	7·838	7·832	7·842

Tabelle 26.

$NaNO_3$ - Lösungen.

Konzentration	Gleichgewichtsdrucke			
H_2O	108·40	113·68	115·88	112·05
$^1/_4$-norm.	109·12	114·28	116·76	112·64
$^1/_2$- „	109·81	115·00	117·31	113·26
1- „	110·64	116·42	118·30	113·34
2- „	112·70	118·32	120·17	116·52

Konzentration	Oberflächenspannungen				Mittelwerte
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
$^1/_4$-norm.	7·603	7·597	7·614	7·595	7·601
$^1/_2$- „	7·654	7·643	7·649	7·638	7·645
1- „	7·711	7·739	7·713	7·711	7·713
2- ,	7·852	7·863	7·868	7·858	7·860

Schreibt man die Mittelwerte der gefundenen Daten in eine Tabelle, so ergiebt ein Vergleich praktische Übereinstimmung.

Tabelle 27.

Chloride.

Konzentr.	$LiCl$	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
1/4-norm.	7·612	7·610	7·608	—	7·605	7·607	7·614	7·609
1/2- „	7·663	7·661	7·658	7·630	7·655	7·656	7·814	7·657
1- „	7·748	7·757	7·746	7·704	7·732	7·731	8·161	7·734
2- „	7·925	7·933	7·928	7·850	7·919	7·917	—	7·921
4- „	8·261	8·273	8·275	8·143	—	—	—	8·267
Konstanten	0·184	0·188	0·185	—	0·181	0·180	—	0·182

Tabelle 28.

Sulfate.

Konzentration	K_2SO_4	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$MnSO_4$
H_2O	7·557	7·557	7·557	7·557
1/16-norm.	7·579	7·581	7·581	7·583
1/8- „	7·607	7·602	7·603	7·608
1/4- „	7·636	7·644	7·645	7·658
1/2- „	7·709	7·715	7·718	7·720
1- „	—	—	7·832	7·845
Konstanten	0·152	0·158	0·160	0·163

Tabelle 29.

Nitrate.

Konzentration	KNO_3	$NaNO_3$
H_2O	7·557	7·557
1/4-norm.	7·609	7·601
1/2- „	7·654	7·645
1- „	7·708	7·713
2- „	7·842	7·860
	0·151	0·154

Aus den obigen Konstanten aller Chloride (mit Ausnahme von NH_4Cl und $CaCl_2$) erhält man als das Gesamtmittel für die Konstante derselben den Wert 0·1857.

Mit Hilfe der linearen Gleichung:

$$\gamma = 7{\cdot}557 + 0{\cdot}1857\, y$$

lassen sich Werte für die verschiedenen Konzentrationen berechnen, die mit Ausnahme der vierfachnormalen Lösung Abweichungen von weniger als 0·1% zeigen.



Tabelle 30.

Chloride.

Konzentration	berechnet	beobachtet
H_2O	7·557	
1/4-norm.	7·603	7·608
1/2- „	7·649	7·650
1- „	7·740	7·740
2- „	7·924	7·924
4- „	8·290	8·268

Man darf wohl mit voller Berechtigung aus diesen Zahlen schliessen, dass die Konstante für alle Chloride (ausgenommen NH_4Cl und $CaCl_2$, die abnorme Werte geben) dieselbe ist, nämlich 0·1857.

Auch ist die Konstante für Sulfate = 0·1585,
„ „ „ „ „ Nitrate = 0·1535.

6. Änderung der Oberflächenspannung von Salzlösungen.

Quincke[1]) untersuchte 21 Salze vermittelst der Steighöhe- und Blasenmethode und fand, dass die Oberflächenspannung innerhalb 24 Stunden von 10 bis 40 % des früheren Wertes abnahm. Wurde die Lösung geschüttelt und wieder gemessen, so stellte sich der zuerst beobachtete Wert wieder ein. Die Erklärung dieser Erscheinung ist nach Quincke wahrscheinlich folgende. Stellt man sich die Salzlösungen als binäre Mischungen von flüssigem Salz mit sehr grosser Oberflächenspannung und reinem Wasser mit kleiner Oberflächenspannung vor, so sind diese beiden Flüssigkeiten in dem fraglichen Verhältnis mischbar, und die Spannung der gemeinsamen Grenzfläche ist gleich Null. Bei ruhigem Stehen sammelt sich die Flüssigkeit mit geringerer Oberflächenspannung (in diesem Falle reines Wasser) an der Oberfläche der Mischung an und vermindert scheinbar die Obenflächenspannung der Mischung.

Harnack[2]) machte eine Reihe von Messungen über das Gewicht von aus demselben Rohr fallenden Tropfen verschiedener Lösungen und fand, dass Salzlösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung ein kleineres Tropfengewicht gaben, als nach einigen Stunden. Diese Zunahme kann nicht von einer Erhöhung der Temperatur oder von organischen Verunreinigungen herrühren, da beide eine Verminderung des Tropfengewichts verursachen.

Im folgenden sind die Zunahmen, die Harnack gefunden hat, zusammengestellt.

---

[1]) Pogg. Ann. **160**, 337 u. 560 (1877).

[2]) Pharmazeutische Zeitung 1899, Nr. 21 u. 22.

Tabelle 31.

Lösung	q_0	Zunahme oder Abnahme	nach Stunden
NaCl	8·5	2·2 %	16
		2·5	20
KCl	10·5	2·2	96
$Na_2SO_4 . 7aq$	5·7 Na_2SO_4	0·7	16
$MgSO_4$	7·0 $MgSO_4$	1·2	16
Zucker	10	— 3·0	18
HCl	7·3	— 1·5	16

Wären diese Beobachtungen richtig, so hätte man hier den ersten Fall, dass eine physikalische Eigenschaft von Lösungen nicht unmittelbar nach vollzogener Auflösung festen Stoffes einen konstanten Wert annehme.

Diese Messungen wurden zunächst mit einem etwas modifizierten Harnackschen Apparat wiederholt.

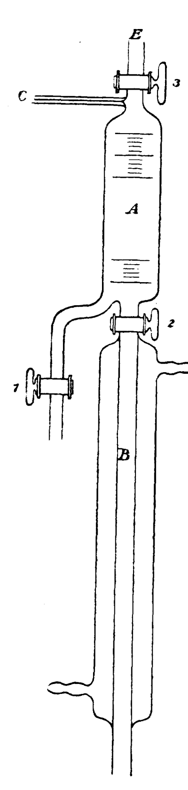


Fig. 6.

A, Fig. 6, enthält die zu messende Lösung. Sie wird eingeführt, indem *D* in die Lösung taucht, und bei geschlossenem Hahn 2 und offenen Hähnen 1 und 3 bei *E* gesaugt wird. Hahn 1 wird dann gesperrt.

B ist ein dünnwandiges Rohr, das mit Ausnahme der unteren 0·5 cm von einem Wassermantel umgeben ist, um die herabfliessende Lösung auf konstanter Temperatur zu halten.

Dieses Rohr wurde durch Öffnen des Hahnes 2 mit der zu messenden Lösung gefüllt und die Flüssigkeit in *A* dann bis zu einem bestimmten Teilstrich der Skala abgelassen. Darauf wurde Hahn 3 geschlossen und 2 ganz geöffnet. Die Kapillare *C* gestattete dann eine Tropfenbildung von einem Tropfen pro Sekunde. 30 derselben wurden in je einem gewägten Gläschen aufgefangen, aus deren Gewichtszunahme sich so das mittlere Gewicht eines Tropfens ergab.

Diese Ergebnisse zeigen, dass in den von Harnack untersuchten Lösungen, keine mit der Tropfenmethode nachweisbare Änderung in der Oberflächenspannung stattfindet.

Die Lösungen wurden dann nach der neuen Methode gemessen und das vorige Ergebnis, dass die Oberflächenspannung sich durch Stehenlassen nicht ändert, bestätigt.

Tabelle 32.

Lösung	%	Gewicht eines Tropfens	Mittelwert	nach Stunden	Gewicht eines Tropfens	Mittelwerte	Unterschied
NaCl	8·5	0·09711 0·09721 0·09692 0·09705 0·09710 0·09710	0·09708	22	0·09701 0·09718 0·09716 00·9702 0·09712 0·09719	0·09711	+ 0·03%
Na_2SO_4	5·7	0·09488 0·09531 0·09510 0·09474 0·09482	0·09497	23	0·09518 0·09501 0·09507 0·09489 0·09476	0·09498	+ 0·01%
KCl	6·0	0·09322 0·09342 0·09328 0·09322 0·09321	0·09327	24	0·09316 0·09335 0·09324 0·09330 0·09316	0·09324	+ 0·03%
$MgSO_4$	7·0	0·09473 0·09488 0·09473 0·09503 0·09474	0·09485	22	0·09491 0·09479 0·09493 0·09494 0·09480	0·09487	+ 0·02%
KJ	8·0	0·09581 0·09598 0·09594 0·09590 0·09577	0·09588	24	0·09566 0·09561 0·09585 0·09589 0·09561	0·09576	— 0·12%
Zucker	8·0	0·09486 0·09463 0·09480 0·09479 0·09481	0·09478	24	0·09485 0·09467 0·09488 0·09493 0·09473	0·09481	+ 0·03%

7. Oberflächenspannungen binärer Gemische.

Mehrere verschiedene Formeln sind abgeleitet worden, um das Verhältnis darzustellen, das zwischen der Oberflächenspannung eines Gemisches und derjenigen der einzelnen Komponenten besteht, aber jede dieser Formeln gilt nur für eine begrenzte Anzahl von Fällen. Eine allgemeine Formel hat bisher für binäre Gemische nicht aufgestellt werden können.

Poisson[1]) stellte zuerst eine solche Beziehung auf. Er sagt: „Wenn man mit u und u_1 zwei positive Brüche bezeichnet, deren

[1]) Théorie de l'action capillare Paris 1831.

Summe gleich der Einheit ist, und zwei Flüssigkeiten in dem Verhältnis u und u_1 miteinander mischt, ferner mit v den Wert des Produkts $h\varrho$ (der mit a^2 identisch ist) das dem Gemenge entspsicht, so hat man:

$$v = u^2 f + u u_1 f_1 + u_1^2 f_2 \,,$$

f, f_1 und f_2 sind von u und u_1 unabhängige Grössen. Sie sind die Werte von $h\varrho$ in Bezug auf die geforderten Flüssigkeiten."

Rodenbeck[1]) fand, dass diese Gleichung nicht für Gemische wie Alkohol und Wasser, bei welchen eine Volumveränderung beim Mischen eintritt, gilt. Er untersuchte die Oberflächenspannung einiger Gemische nach der Steighöhemethode und vereinfachte die obige Gleichung für Gemische, die ohne Volumänderung hergestellt werden können, in die folgende:

$$a^2 = u_1 a_1{}^2 + u_2 a_2{}^2,$$

wo u und u_2 die Bruchteile je eines der Komponenten, $a_1{}^2$ und $a_2{}^2$ die entsprechenden Kapillaritätskonstanten und a^2 die Kapillaritätskonstante des Gemisches ist.

Die beobachteten und nach dieser Formel berechneten Kapillaritätskonstanten stimmen jedoch nicht sehr genau überein. Die Abweichungen wurden später von Volkmann[2]) der ungenauen Dichtebestimmung dieser Gemische zugeschrieben. Die Differenzen liegen immer nach derselben Richtung, nämlich, dass die beobachteten Kapillaritätskonstanten immer kleiner sind als die berechneten. Sie zeigen also eine Tendenz, ein Minimum zu bilden.

Eine ähnliche Gleichung wird von Volkmann[3]) für Flüssigkeiten derselben Art abgeleitet:

$$\gamma = u_1 \gamma_1 + u_2 \gamma_2,$$

u_1 und u_2 haben dieselben Werte wie in der vorigen Gleichung, γ, γ_1 und γ_2 und die Oberflächenspannungen des Gemisches und der Komponenten.

Rother[4]) stellt eine Formel auf, die derjenigen zur Berechnung des spezifischen Gewichts eines binären Gemisches ähnlich ist:

„Bezeichnen s_1 und s_2 die spezifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten, s das ihres Gemisches, ferner v_1 und v_2 die Volume der beiden zu mischenden Flüssigkeiten, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass beim Mischen keine Volumkontraktion eintritt:

$$s = (s_1 v_1 + s_2 v_2) \mid (v_1 + v_2) = (s_1 v_1 / v_2 + s_2) \mid (v_1 / v_2 + 1).$$

---

[1]) Inaugural-Dissertation Bonn 1879.
[2]) Wied. Ann. **16**, 320. [3]) Wied. Ann. **16**, 321.
[4]) Wied. Ann. **21**, 597.

In ganz entsprechender Weise lässt sich die Kapillaritätskonstante a^2, oder die Oberflächenspannung γ der Mischung aus denen der zu mischenden Flüssigkeiten zusammensetzen:

$$a^2 = (a_1^2 v_1/v_2 + a_2^2) \mid (v_1/v_2 + 1),$$
$$\gamma = (\gamma_1 v_1/v_2 + \gamma_2) \mid (v_1/v_2 + 1),$$

oder, wenn die spezifischen Gewichte anstatt der Volume gemessen werden:

$$a^2 = a_1^2 + (a_2^2 - a_1^2)(s - s_1) \mid (s_2 - s_1),$$
$$\gamma = \gamma_1 + (\gamma_2 - \gamma_1)(s - s_1) \mid (s_2 - s_1).$$

Rother zeigte, dass diese beiden Gleichungen die Thatsachen bei Salzlösungen zum Ausdruck bringen, und dass die entsprechenden Formeln für ternäre und quaternäre Salzlösungen mit den beobachteten Daten gute Übereinstimmung geben.

Wenn die Oberflächenspannung eines binären Gemisches eine additive Eigenschaft wäre, so wäre sie nur von der Volumänderung beim Mischen der beiden Komponenten abhängig. Schreibt man Volkmanns Gleichung $\gamma = u_1\gamma_1 + u_2\gamma_2$ in folgender Form:

$$\tfrac{1}{2} hrs = \tfrac{1}{4} h_1 r s_1 + \tfrac{1}{4} h_2 r s_2,$$

wo h, h_1, h_2 die Steighöhe des Gemisches, resp. der beiden Komponenten ist,
r der Radius des Rohres,
s, s_1, s_2 die entsprechenden spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten,
so ist, wenn r konstant bleibt und:

$$s = \tfrac{1}{2}(s_1 + s_2),$$
$$h = \tfrac{1}{2}(h_1 + h_2).$$

Ist dagegen $s > \tfrac{1}{2}(s_1 + s_2)$, so wird $h < \tfrac{1}{2}(h_1 + h_2)$,
und ist: $s < \tfrac{1}{2}(s + s_2)$, so wird $h > \tfrac{1}{2}(h_1 + h_2)$,
und die positiven oder negativen Differenzen der h-Werte sind genau umgekehrt proportional den negativen oder positiven Differenzen s, so dass, wenn die Gleichung: $\gamma = u_1\gamma_1 + u_2\gamma_2$,
benutzt werden soll, um γ für Gemische zu berechnen, die bei der Mischung einer Volumänderung unterworfen sind, ein Faktor R eingeführt werden muss, der das Verhältnis von berechnetem und beobachtetem spezifischen Gewicht angiebt. Es ist dann:

$$\gamma = (u_1\gamma_1 + u_2\gamma_2) R.$$

Diese Gleichung giebt, wie später gezeigt wird, eine gute Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Oberflächenspannungen im Falle des binären Gemisches Wasser und Salpetersäure.

Die untersuchten binären Gemische können in zwei Klassen geteilt werden:

1. Gemische, deren Oberflächenspannungen mit den nach der Mischungsregel von Volkmann berechneten übereinstimmen.
2. Gemische, deren gemessene Oberflächenspannungen keine Übereinstimmung mit der berechneten Oberflächenspannung zeigen.

1. In den meisten Fällen geben nahe verwandte Flüssigkeiten Gemische mit der nach der Mischungsregel berechneten Oberflächenspannung. Benzol und Toluol geben die theoretischen Werte, ebenso Toluol und Xylol, dagegen zeigen Benzol und Xylol Abweichungen von den berechneten Werten. Gemische aus gleichen Volumen CH_3J und C_2H_5J und von C_2H_5J und C_3H_5J haben die berechneten Oberflächenspannungen dagegen Gemische von CH_3J und C_3H_7J nicht.

Folgende sieben Tabellen zeigen, wie weit Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Oberflächenspannung folgender sieben binären Gemische stattfindet.

Aceton und Chloroform,
Äther und Chloroform,
Methylal und Isobutylacetat,
Benzol und Toluol,
Benzol und Aceton,
Wasser und Chlorwasserstoff,
Wasser und Salpetersäure.

Die in der zweitletzten Spalte angeführten Zahlen sind nach der Formel:

$$\gamma = (u_1 \gamma_1 + u_2 \gamma_2) R$$

berechnet und stimmen sehr gut mit den beobachteten Daten überein.

Tabelle 33.

Aceton und Chloroform. Temp. 18·01°.

Molenbrüche		ccm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Aceton	Chloroform	Aceton	Chloroform									
1·0				102·94	104·80	101·42	2·376	2·376	2·376	2·376		
0·9	0·1	6.37	0·78	104·10	106.12	102·66	2·403	2·406	2·404	2·404	2·415	— 0·4
0·8	0·2	5·66	1·55	105·52	107·58	104·11	2·436	2·441	2·439	2·438	2·440	— 0·08
0·7	0·3	4·95	2·34	108·13	110·30	105·73	2·495	2·498	[2·477]	2·497	2·497	± 0·00
0·6	0·4	4·25	3·12	109·17	110·93	107·35	2·522	2·524	[2·516]	2·523	2·527	— 0·16
0·5	0·5	3·53	3·90	111·18	113·20	109·32	2·565	2·566	2·561	2·564	2·563	+ 0·04
0·4	0·6	2·83	4·68	112·57	114·64	111·03	2·598	2·597	2·601	2·598	2·592	+ 0·24
0·3	0·7	2·12	5·45	114·03	116·21	112·57	2·631	2·635	2·636	2·635	2·633	+ 0·08
0·2	0·8	1·42	6·23	115·68	117·61	114·29	2·671	2·670	2·677	2·672	2·667	+ 0·20
0·1	0·9	0·71	7·01	117·53	120·23	116·02	2·714	2·726	2·720	2·719	2·701	+ 0·80
	1·0			118·34	120·98	116·78	2·732	2·736	2·728	2·733		

Tabelle 34.

Chloroform und Äther. Temp. 18·2°.

Gramm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Chloroform	Äther									
1·0		127·70	120·72	119·13	2·733	2·733	2·733			
0·9	0·1	119·33	112·75	111·31	2·554	2·533	2·554	2·554	2·556	— 0·08
0·8	0·2	111·88	105·24	104·48	2·394	2·389	2·397	2·394	2·392	+ 0·08
0·7	0·3	106·83	101·07	99·60	2·287	2·289	2·286	2·287	2·282	+ 0·18
0·6	0·4	102·01	96·42	94·95	2·182	2·185	2·179	2·182	2·153	+ 1·40
0·5	0·5	97·38	92·08	90·62	2·084	2·085	2·079	2·083	2·081	+ 0·09
0·4	0·6	92·81	88·03	86·62	1·986	1·994	1·987	1·988	1·981	+ 0·35
0·3	0·7	89·49	84·57	83·40	1·915	1·915	1·914	1·915	1·912	+ 0·15
0·2	0·8	85·37	82·01	80·78	1·853	1·858	1·854	1·854	1·852	+ 0·10
0·1	0·9	83·95	79·12	78·16	1·796	1·792	1·794	1·794	1·798	— 0·23
	1·0	81·66	76·99	76·28	1·748	1·744	1·750			

Tabelle 35.

Methylal und Isobutylacetat.

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Methylal	Isobutylacetat									
1·0		73·43	79·01	73·77	2·142	2·141	2·147	2·143		
0·8	0·2	75·83	81·61	75·98	2·212	2·214	2·213	2·213	2·213	0·01
0·6	0·4	77·63	83·69	78·12	2·265	2·270	2·275	2·272	2·270	0·01
0·5	0·5	78·66	84·59	78·97	2·291	2·294	2·300	2·295	2·296	0·01
0·4	0·6	79·43	85·65	71·69	2·317	2·321	2·321	2·320	2·320	0·00
0·2	0·8	81·01	87·07	81·37	2·363	2·361	2·370	2·366	2·368	0·01
	1·0	82·42	88·64	82·51	2·404	2·404	2·404	2·404		

Tabelle 36.

Benzol und Toluol.

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Benzol	Toluol									
1·0		105·15	112·15	102·44	2·894	2·894	2·894	2·894		
0·8	0·2	104·64	111·61	101 94	2·880	2·881	2·879	2·880	2·884	0·02
0·6	0·4	104·34	111·31	101·71	2·874	2·876	2·874	2·875	2·878	0·02
0·5	0·5	104·25	111·16	101·61	2·870	2·868	2·869	2·869	2·874	0·03
0·4	0·6	104·16	111·07	101·51	2·867	2·866	2·867	2·867	2·870	0·02
0·2	0·8	103·99	111·92	101·35	2·863	2·862	2·863	2·863	2·864	0·00
	1·0	103·90	110·75	101·25	2·859	2·858	2·860	2·859		

Tabelle 37.

Benzol und Aceton.

Gramm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Benzol	Aceton									
1·0		104·16	126·57	128·73	2·894	2·894	2·894			
0·9	0·1	102·10	123·96	126·05	2·836	2·833	2·833	2·834	2·838	— 0·12
0·8	0·2	99·86	121·47	123·56	2·775	2·777	2·776	2·776	2·771	+ 0·17

Gramm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Benzol	Aceton									
0·7	0·3	98·13	119·08	121·18	2·727	2·725	2·722	2·724	2·729	— 0·17
0·6	0·4	96·29	117·00	119·10	2·676	2·678	2·676	2·677	2·677	0·00
0·5	0·5	94·23	114·33	116·44	2·619	2·618	2·616	2·618	2·620	— 0·08
0·4	0·6	92·17	111·94	113·83	2·562	2·558	2·539	2·560	2·570	— 0·20
0·3	0·7	90·42	109·79	111·75	2·513	2·511	2·510	2·511	2·518	— 0·28
0·2	0·8	88·76	107·55	109·48	2·467	2·466	2·460	2·465	2·466	0·00
0·1	0·9	87·00	105·75	107·45	2·418	2·416	2·417	2·417	2·418	0·00
	1·0	85·35	103·77	105·50	2·372	2·372	2·372			

Tabelle 38.

Chlorwasserstoff und Wasser.

% HCl	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
H_2O	150·55	135·67	112·58	7·627	7·627	7·627			
2 %	149·97	135·27	112·28	7·602	7·608	7·605	7·605	7·607	— 0·03
4 „	149·58	134·85	112·02	7·582	7·580	7·590	7·584	7·587	— 0·04
6 „	149·15	134·45	111·68	7·558	7·558	7·563	7·560	7·565	— 0·06
8 „	148·92	134·25	111·53	7·548	7·548	7·546	7·547	7·545	+ 0·03
10 „	148·52	133·82	111·16	7·524	7·523	7·520	7·522	7·523	+ 0·02
12 „	148·12	133·42	110·84	7·506	7·504	7·508	7·506	7·503	+ 0·03
14 „	147·76	133·13	110·57	7·489	7·487	7·487	7·488	7·482	+ 0·07
16 „	147·34	132·71	110·24	7·466	7·463	7·467	7·464	7·460	+ 0·04
18 „	147·01	132·32	109·91	7·449	7·440	7·447	7·444	7·443	+ 0·02
20 „	147·63	132·00	109·60	7·430	7·423	7·427	7·426	7·420	+ 0·07
22 „	146·26	131·60	109·33	7·413	7·398	7·406	7·407	7·400	+ 0·08
25 „	145·40	130·88	108·71	7·369	7·372	7·370	7·370		

Tabelle 39.

Salpetersäure und Wasser.

% HNO_3	Spezif. Gewicht		Verhältnis	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
	Ber.	Gef.										
H_2O				150·20	135·64	112·98	7·627	7·627	7·627			
2·5	1·014	1·0125	1·002	149·58	135·10	112·46	7·597	7·594	7·593	7·594	7·593	+ 0·02
5·0	1·0304	1·0250	1·006	148·95	134·57	111·84	7·567	7·558	7·550	7·560	5·557	+ 0·04
7·5	1·0458	1·0375	1·008	148·09	133·73	111·30	7·518	7·514	7·510	7·515	7·526	— 0·13
10·0	1·0612	1·0350	1·010	147·41	132·96	110·86	7·485	7·479	7·480	7·481	7·482	— 0·02
15	1·0919	1·0750	1·016	146·04	131·94	109·83	7·446	7·419	7·416	7·417	7·420	— 0·04
20	1·1225	1·1000	1·021	144·89	130·70	108·92	7·358	7·348	7·355	7·354	7·348	+ 0·05
25	1·1533	1·1250	1·028	143·75	129·54	107·92	7·296	7·283	7·288	7·290	7·282	+ 0·10
30	1·1841	1·1500	1·030	142·32	128·31	106·93	7·218	7·216	7·219	7·218	7·202	— 0·05
35	1·2149	1·1750	1·034	140·58	126·75	105·63	7·137	7·135	7·132	7·134	7·131	+ 0·04
40	1·2455	1·2000	1·038	138·79	124·80	104·07	7·050	7·015	7·027	7·031	7·025	+ 0·07
45	1·2770	1·2250	1·042	136·19	123·04	102·12	6·915	6·918	6·910	6·915	6·918	— 0·04
50	1·3050	1·2500	1·043	133·32	120·42	99·80	6·771	6·757	6·738	6·756	6·808	— 0·63
60				124·50	112·62	93·47	6·321	6·330	6·310	6·320		

2. Oberflächenspannung binärer Gemische, welche nicht die berechneten Werte haben:

Diese Gemische können wieder in drei Klassen geteilt werden:

α. Gemische, deren Oberflächenspannungskurven ein Maximum besitzen.

β. Gemische, deren Oberflächenspannungskurven eine Tendenz zur Bildung eines Minimums zeigen.

γ. Gemische, deren Oberflächenspannungskurven ein Minimum besitzen.

α. Die interessanteste Oberflächenspannungskurve ist die, welche für das Gemisch Schwefelsäure und Wasser erhalten wird. Es ist das einzige Gemisch zweier Flüssigkeiten, deren Oberflächenspannung durch ein Maximum geht. Diese steigt langsam an mit einer Zunahme des Gehalts an Säure, bis bei 46 % H_2SO_4 ein Maximum erreicht wird. Das Gemisch hat dann das Verhältnis $H_2SO_4 : 5H_2O$. Mit weiterer Zunahme des Säuregehaltes nimmt die Oberflächenspannung wieder ab und erreicht endlich einen Wert, der viel niedriger als der des Wassers ist.

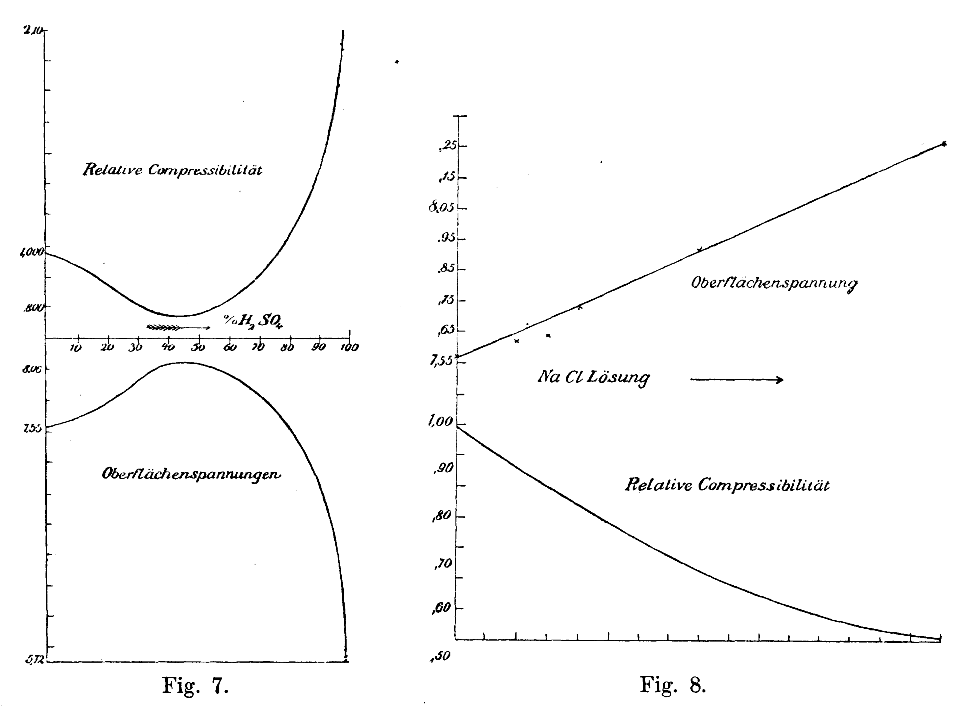


Fig. 7. Fig. 8.

Röntgen und Schneider[1]) haben ebenfalls mit diesem Gemisch gearbeitet. Sie untersuchten die Kompressibilität verschiedener binärer

[1]) Wied. Ann. **29**, 165 (1886.)

Lösungen, um zu prüfen, ob die Kompressibilität derselben eine additive Eigenschaft ist.

Vergleicht man die Kompressibilitätskurven von Röntgen und Schneider mit denen der Oberflächenspannung der gemessenen Lösungen, so findet man, dass die letzteren den ersteren umgekehrt proportional sind (vergl. Figg. 7 und 8).

Im Falle von Wasser und Schwefelsäure ist die Beziehung sehr markant. Kehrt man die Kompressibilitätskurve um, so erhält man die der Oberflächenspannung. Die Lösung, welche das Minimum der Kompressibilität hat, hat auch das Maximum der Oberflächenspannung (46 % H_2SO_4); ebenso hat die Lösung mit gleicher Kompressibilität wie Wasser auch dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser.

Van der Waals[1]) hat eine Formel abgeleitet, welche eine Beziehung zwischen der Kompressibilität und der Kapillaritätskonstante von Flüssigkeiten herstellt, nämlich:

Tabelle 40.

Schwefelsäure und Wasser.

% H_2SO_4	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
H_2O	126·02	106·84	126·98	107·46	7·557	7·557	7·557	7·557	7·557
10	126·95	107·54	127·70	108·22	7·615	7·610	7·620	7·610	7·614
20	128·78	109·16	129·90	109·78	7·727	7·720	7·723	7·724	7·723
30	131·11	111·13	132·11	111·90	7·860	1·861	7·859	7·870	7·863
40	133·14	112·91	134·20	113·66	7·986	7·984	7·986	7·994	7·988
41			134·42	113·87			7·994	8·003	7·998
42			134·59	113·94			8·014	8·013	8·014
43	133·88	113·43	134·93	114·10	8·028	8·024	8·028	8·023	8·025
44			135·07	114·37			8·037	8·039	8·038
45	134·08	114·00	135·39	114·44	8·060	8·065	8·058	8·047	8·062
46			135·50	114·70			8·060	8·061	8·061
47			135·50	114·42			8·060	8·047	8·051
48	134·00	113·95	135·40	114·32	8·054	8·059	8·058	8·039	8·054
49			135·22	114·20			8·044	8·031	8·037
50	133·88	113·95	135·21	114·20	8·044	8·059	8·044	8·029	8·044
52			134·93	114·03			8·024	8·014	8·019
54			134·78	113·80			8·017	8·008	8·012
56			134·46	113·76			8·004	7·995	8·000
58			134·32	113·52			7·989	7·981	7·985
60	133·14	112·91			7·984	7·979			7·986
70	130·83	110·83			7·843	7·836			7·846
80	125·93	106·80			7·553	7·551			6·552
90	114·15	94·93			6·862	7·855			6·858
92·5	109·81	91·24			6·604	6·591			6·597
95	104·20	86·58			6·268	6·252			6·260
98·4	95·28	79·86			5·728	5·715			5·721

[1]) Over de Continuiteit S. 99.



$$K^2 = \frac{C_0(1 + at)}{v.\beta},$$

wo K die Laplacesche Konstante ist,

β die Kompressibilität der fraglichen Flüssigkeit,

v das Volum eines Kilo der Flüssigkeit bei 0^0,

C_0 das Volum eines Kilo Dampf bei 0^0.

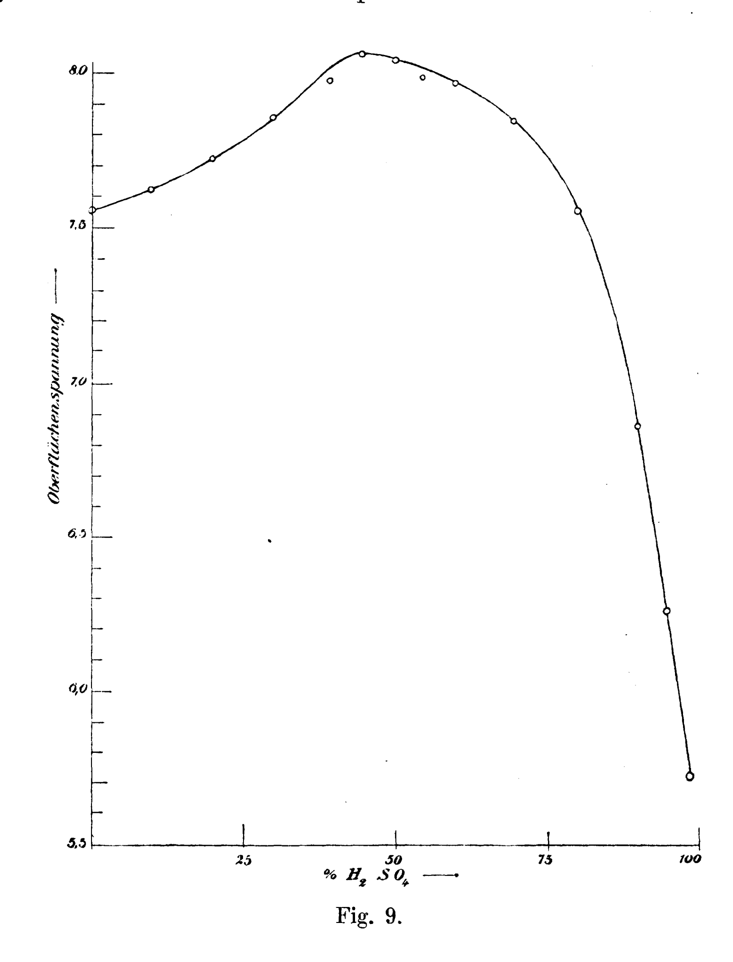


Fig. 9.

β. Gemische, die ein Bestreben zur Bildung eines Minimums zeigen.

Ein Vergleich der Oberflächenspannungskurven dieser Gemische zeigt die Ähnlichkeit derselben, und auch die Thatsache, dass je grösser die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen der beiden Komponenten, um so grösser ist die Differenz zwischen beobachteter und be-

rechneter Oberflächenspannung. Diese letztere wird natürlich durch eine gerade Linie dargestellt. Diese Differenzen können nicht von einer Volumänderung, die infolge der Mischung eintritt, und der dadurch bedingten Dichteänderung, herrühren, denn sowohl, wenn beim Mischen eine Volumverminderung als auch wenn eine Volumvermehrung statt hat, zeigen die Kurven dasselbe Bestreben zur Bildung eines Minimums. Wasser und Alkohol, die beim Mischen eine Volumverminderung erfahren, und Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die eine Volumvermehrung erfahren, sind Beispiele hiervon.

Die Unabhängigkeit der Oberflächenspannungs- und spezifischen Gewichtskurven eines binären Gemisches tritt klar hervor in den Kurven für Gemische von Essigsäure und Wasser und Schwefelsäure und Wasser.

Folgende Gemische wurden untersucht:

Essigsäure und Wasser,
Äther und Schwefelkohlenstoff,
Äther und Benzol,
Chloroform und Schwefelkohlenstoff,
Benzol und Chloroform,
Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 41—46 mitgeteilt.

Tabelle 41.

Essigsäure und Wasser.

% Essigsäure	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
95 %	52·53	52·36	60·87	2·992	3·001	2·990	2·995
90 „	55·34	54·83	64·07	3·144	3·141	3·148	3·143
85 „	57·44	57·16	66·62	3·273	3·274	3·273	3·273
80 „	59·92	59·61	69·55	3·413	3·413	3·416	3·414
75 „	62·48	62·00	72·38	3·559	3·551	3·556	3·556
70 „	65·06	64·65	75·56	3·707	3·702	3·712	3·706
55 „	69·18	68·95	80·30	3·944	3·948	3·945	3·946
45 „	73·45	73·08	85·11	4·183	4·185	4·181	4·183
40 „	75·78	75·54	88·10	4·317	4·327	4·328	4·325
35 „	77·96	77·54	90·36	4·436	4·439	4·438	4·438
30 „	80·85	80·72	93·61	4·605	[4·622]	4·598	4·601
25 „	83·62	83·43	97·43	4·772	4·781	4·787	4·778
15 „	92·10	91·83	107·00	5·248	5·260	5·257	5·253
5 „	109·33	108·80	127·00	6·233	6·231	6·237	6·233
H_2O	133·60	132·89	155·04	7·610	7·610	7·610	

Tabelle 42.

Äther und Schwefelkohlenstoff (Fig. 10).

Gramm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
CS_2	Äther									
1·0		127·56	142·53	140·57	3·224	3·224	3·224	3·224		
0·9	0·1	110·47	123·27	121·56	2·794	2·794	2·795	2·794	2·980	— 6·24
0·8	0·2	100·21	111·87	110·24	2·536	2·534	2·536	2·535	2·768	— 8·24
0·7	0·3	93·17	103·94	102·44	2·355	2·355	2·356	2·355	2·583	— 8·87
0·6	0·4	86·54	96·44	95·10	2·187	2·186	2·187	2·187	2·421	— 9·61
0·5	0·5	83·64	93·18	92·02	2·114	2·112	2·115	2·114	2·276	— 6·68
0·4	0·6	80·91	90·18	89·01	2·045	2·048	2·046	2·046	2·146	— 4·66
0·3	0·7	76·79	85·36	84·50	1·941	1·943	1·943	1·938	2·034	— 4·02
0·2	0·8	73·94	82·18	81·39	1·869	1·862	1·872	1·868	1·933	— 3·36
0·1	0·9	71·32	79·40	78·69	1·802	1·800	1·809	1·807	1·837	— 1·63
	1·0	69·07	77·07	76·31	1·746	1·745	1·751	1·747		

Tabelle 43.

Äther und Benzol (Fig. 10).

Gramm		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Benzol	Äther									
1·0		107·37	128·48	126·69	2·894	2·894	2·894			
0·9	0·1	100·20	119·71	118·15	2·699	2·696	2·699	2·698	2·754	— 2·03
0·8	0·2	94·29	112·90	111·42	2·542	2·542	2·544	2·543	2·622	— 3·08
0·7	0·3	89·19	106·73	105·26	2·405	2·404	2·409	2·406	2·508	— 4·16
0·6	0·4	86·72	101·21	100·07	2·284	2·279	2·286	2·282	2·376	— 3·95
0·5	0·5	80·60	96·39	95·21	2·172	2·171	2·174	2·172	2·261	— 3·95
0·4	0·6	76·74	91·58	90·75	2·068	2·063	2·072	2·067	2·151	— 3·08
0·3	0·7	73·69	88·23	87·07	1·985	1·987	1·988	1·987	2·043	— 2·74
0·2	0·8	70·44	84·30	83·18	1·898	1·899	1·900	1·899	1·942	— 2·22
0·1	0·9	67·44	81·03	79·80	1·823	1·825	1·823	1·823	1·847	— 0·76
	1·0	64·66	77·53	76·21	1·743	1·746	1·741	1·744		

Tabelle 44.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff (Fig. 10).

g		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwert	Ber.	Unterschied %
CS_2	$CHCl_3$									
1·0		135·10	142·10	144·95	3·227	3·214	3·234			
0·9	0·1	131·36	138·53	140·93	3·139	3·133	3·143	3·139	3·181	— 1·32
0·8	0·2	128·10	134·92	137·73	3·061	3·032	3·072	3·059	3·134	— 2·39
0·7	0·3	125·40	132·28	134·62	2·995	3·994	2·999	2·995	3·093	— 3·17
0·6	0·4	123·73	130·33	132·40	2·956	2·948	2·953	2·953	3·047	— 3·08
0·5	0·5	121·18	127·77	129·93	2·894	2·889	2·897	2·894	2·997	— 3·03
0·4	0·6	119·00	125·42	127·94	2·841	2·837	2·847	2·842	2·947	— 3·08
0·3	0·7	117·15	123·63	125·94	2·803	2·799	2·807	2·803	2·897	— 3·04
0·2	0·8	116·27	122·80	124·56	2·778	2·778	2·778	2·778	2·845	— 2·35
0·1	0·9	115·30	121·67	123·47	2·753	2·753	2·753	2·753	2·780	— 0·97
	1·0	114·42	120·88	122·54	2·733	2·733	2·733			

Tabelle 45.

Benzol und Chloroform (Fig. 10).

g Benzol	g Chloroform	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Ber.	Unterschied %
1·0		115·67	128·18	126·65	2·894	2·894	2·894			
0·9	0·1	114·82	127·27	125·74	2·873	2·873	2·873	2·873	2·885	— 0·42
0·8	0·2	114·00	126·30	124·82	2·851	2·851	2·851	2·857	2·864	— 0·45
0·7	0·3	113·17	125·44	124·03	2·832	2·832	2·831	2·832	2·862	— 1·04
0·6	0·4	112·29	124·64	123·12	2·810	2·813	2·811	2·811	2·849	— 1·33
0·5	0·5	111·63	123·80	122·35	2·793	2·795	2·796	2·795	2·834	— 1·38
0·4	0·6	110·90	122·99	121·76	2·774	2·776	2·781	2·778	2·817	— 1·00
0·3	0·7	110·78	122·89	121·47	2·771	2·774	2·775	2·774	2·801	— 0·96
0·2	0·8	110·21	122·18	120·78	2·758	2·759	2·760	2·759	2·782	— 0·83
0·1	0·9	109·67	121·66	120·12	2·745	2·746	2·744	2·745	2·756	— 0·40
	1·0	109·20	121·11	119·65	2·733	2·733	2·733			

Tabelle 46.

Benzol und Schwefelkohlenstoff (Fig. 10).

g Benzol	g CS_2	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Ber.	Unterschied %
1·0		114·53	128·22	126·13	2·899	[2·911]	2·897	2·898		
0·9	0·1	114·76	128·18	126·53	2·903	2·905	2·907	2·904	2·917	— 0·45
0·8	0·2	115·00	128·22	126·68	2·914	2·911	2·914	2·913	2·972	— 1·98
0·7	0·3	115·27	128·70	127·02	2·920	2·921	2·920	2·920		
0·6	0·4	115·81	129·22	127·49	2·933	2·946	2·932	2·936	3·000	— 2·13
0·5	0·5	116·53	129·95	128·31	2·951	2·950	2·949	2·950	3·030	— 2·64
0·4	0·6	117·60	131·13	129·54	2·979	2·977	2·980	2·979	3·061	— 2·85
0·3	0·7	119·07	132·72	131·10	3·014	3·014	3·014	3·014	3·100	— 2·67
0·2	0·8	121·21	135·00	133·36	3·066	3·066	3·067	3·066	3·135	— 2·19
0·1	0·9	123·66	138·07	136·37	3·133	3·133	3·135	3·133	3·179	— 1·13
	1·0	127·28	142·05	140·23	3·224	3·224	3·224	3·224		

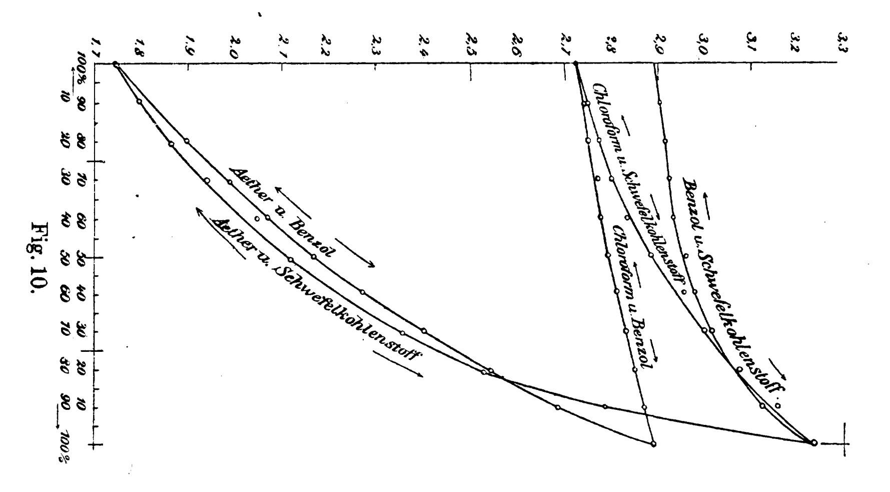


Fig. 10.

γ. Gemische, deren Oberflächenspannungskurven ein Minimum besitzen.

Die Komponenten solcher Gemische haben ausnahmslos fast nahezu dieselbe Oberflächenspannung.

Folgende Gemische wurden gemessen:

Toluol und Xylol,
Äthylacetat und Amylalkohol,
Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen,
Essigsäure und Jodäthyl,
Essigsäure und Tetrachlormethan,
Essigsäure und Benzol,
Essigsäure und Chloroform,
Tetrachlormethan und Chloroform,
Benzol und Jodäthyl.

In allen diesen Fällen mit Ausnahme des ersten, hat das Gemisch in jedem Verhältnis der Komponenten einen geringeren Wert als der nach der Mischungsregel von Volkmann berechnete; in jedem Falle geht die Oberflächenspannungskurve durch ein Minimum. Die Kompressibilität ist bei keinem der Gemische gemessen worden, so dass gegenwärtig nichts ausgesagt werden kann über die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität, falls die Kurve der ersteren durch ein Minimum geht.

Folgende Tabellen enthalten die Ergebnisse der Versuche mit diesen Gemischen.

Tabelle 47.
Toluol und Xylol.

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke				γ
Benzol	Toluol					
1·0		116·65	107·72	103·38	107·61	2·894
0·8	0·2	116·64	107·71	103·31	107·60	2·894
0·6	0·4	116·62	107·71	103·30	107·58	2·894
0·5	0·5	116·66	107·75	103·30	107·59	2·894
0·4	0·6	116·61	107·73	103·32	107·60	2·894
0·2	0·8	116·64	107·76	103·32	107·57	2·894
	1·0	116·63	107·73	103·32	107·62	2·894

Tabelle 48.
Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen (Fig. 11).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
CS_2	$C_2H_4Cl_2$									
1·0		98·63	115·97	122·08	3·224	3·224	3·224	3·224		
0·8	0·2	94·45	111·18	117·06	3·087	3·089	3·091	3·089	3·232	— 4·96
0·6	0·4	93·83	110·27	115·69	3·067	3·065	3·057	3·064	3·240	— 5·87
0·5	0·5	93·85	110·41	115·83	3·068	3·067	3·055	3·063	3·244	— 6·03
0·4	0·6	95·06	111·70	116·54	3·107	3·104	—	3·106	3·248	— 4·73
0·2	0·8	96·49	113·56	118·70	3·152	3·158	—	3·156	3·256	— 3·33
	1·0	99·93	117·55	122·24	3·267	3·265	—	3·266		

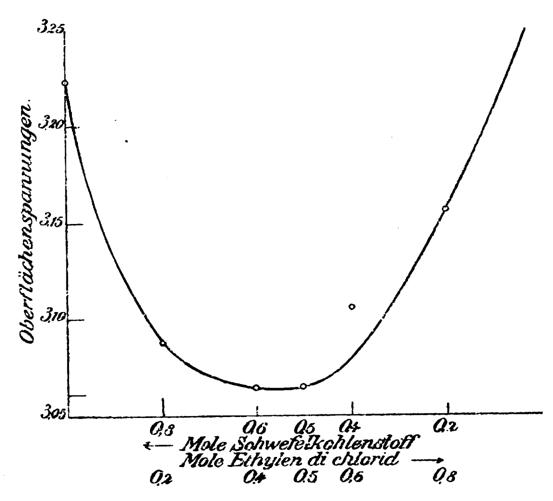


Fig. 11.

Tabelle 49.

Essigsäure und Jodäthyl.

(Fig. 12).

Molenbruch Essig-säure	Molenbruch C_2H_5J	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittel-werte	Berech.	Unter-schied %
1·0		101·34	94·18	102·76	2·812	2·805	2·809	2·808		
0·8	0·2	—	—	—	2·670	2·672	2·671	2·671	2·823	— 6·08
0·6	0·4	96·14	89·69	97·56	2·668	2·671	2·669	2·669	2·838	— 6·76
0·5	0·5	96·74	90·11	98·06	2·685	2·683	2·682	2·683	2·845	— 6·48
0·4	0·6	97·36	90·71	98·86	2·702	2·701	2·704	2·702	2·852	— 6·00
0·2	0·8	99·80	92·75	101·24	2·770	2·762	2·767	2·766	2·867	— 4·04
	1·0	103·93	96·83	105·40	2·883	2·883	2·883	2·883		

Tabelle 50.

Essigsäure und Tetrachlormethan.

(Fig. 12).

Molenbruch Essig-säure	Molenbruch CCl_4	Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittel-werte	Berech.	Unter-schied %
1·0		111·73	102·60	91·70	2·808	2·808	2·808	2·808		
0·8	0·2	106·55	98·48	87·15	2·672	2·688	2·661	2·670	2·780	— 4·40
0·6	0·4	105·10	96·28	85·81	2·635	2·628	2·620	2·629	2·761	— 5·28
0·5	0·5	104·94	96·21	85·77	2·631	2·626	2·619	2·626	2·751	— 5·00
0·4	0·6	104·99	96·28	85·82	2·632	2·628	2·623	2·628	2·743	— 4·60
0·2	0·8	105·83	97·18	86·64	2·654	2·653	2·645	2·652	2·724	— 2·82
	1·0	108·00	99·10	88·53	2·708	2·705	2·702	2·705		

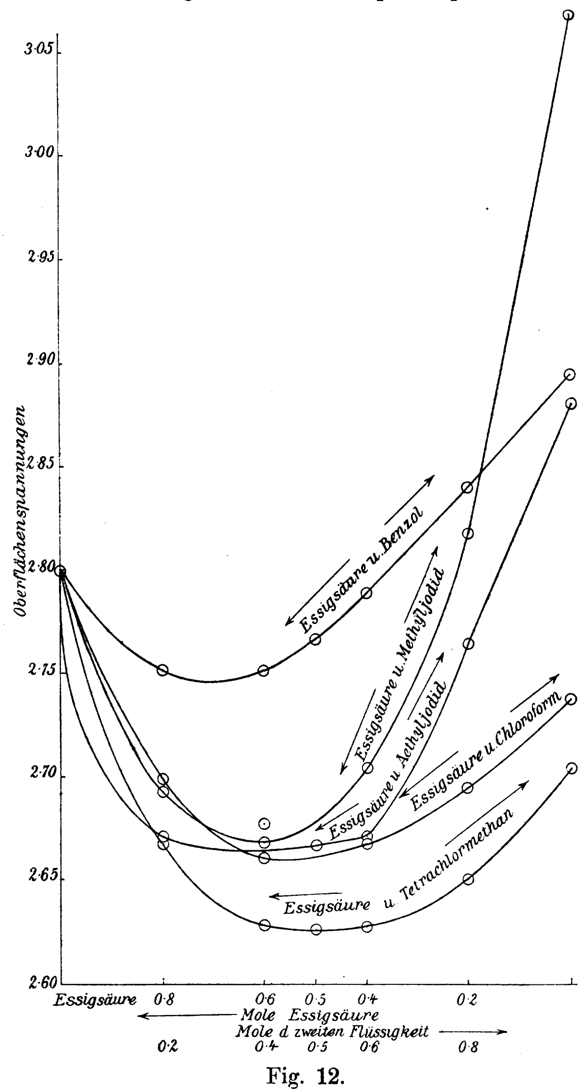


Fig. 12.

Tabelle 51.
Essigsäure und Benzol (Fig. 12).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Essigsäure	Benzol									
1·0		94·05	104·54	101·14	2·800	2·800	2·800	2·800		
0·8	0·2	92·35	102·76	99·44	2·750	2·752	2·754	2·752	2·819	— 2·68
0·6	0·4	92·55	102·78	99·30	2·755	2·752	2·750	2·753	2·838	— 3·20
0·5	0·5	93·15	103·44	99·82	2·773	2·771	2·764	2·768	2·847	— 3·16
0·4	0·6	93·69	104·26	100·60	2·789	2·792	2·786	2·789	2·857	— 3·52
0·2	0·8	95·00	105·41	102·54	2·829	2·824	—	2·826	2·876	— 2·00
	1·0	97·02	107·97	104·70	2·891	2·893	2·898	2·894		

Tabelle 52.

Essigsäure und Chloroform (Fig. 12).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
Essigsäure	$CHCl_3$									
1·0		110·89	102·22	108·04	2·800	2·800	2·800	2·800		
0·8	0·2	107·03	98·48	104·18	2·704	2·693	2·700	2·698	2·790	— 3·68
0·6	0·4	105·79	97·38	102·48	2·673	2·668	2·657	2·662	2·780	— 4·72
0·5	0·5	105·56	97·34	102·58	2·667	2·667	2·659	2·667	2·770	— 4·12
0·4	0·6	105·81	97·46	102·80	2·673	2·671	2·665	2·670	2·760	— 3·60
0·2	0·8	106·75	98·38	103·76	2·697	2·696	2·689	2·695	2·750	— 2·22
	1·0	108·59	100·10	105·33	2·744	2·742	2·735	2·740		

Tabelle 53.

Tetrachlormethan und Chloroform (Fig. 13).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
CCl_4	$CHCl_3$									
1·0		98·35	105·43	97·68	2·704	2·698	2·699	2·700		
0·8	0·2	97·98	105·10	97·44	2·695	2·693	2·693	2·693	2·706	— 0·52
0·6	0·4	97·94	104·98	97·40	2·694	2·690	2·692	2·692	2·712	— 0·80
0·5	0·5	97·96	105·02	97·40	2·694	2·692	2·692	2·692	2·715	— 0·92
0·4	0·6	98·06	105·12	97·45	2·696	2·694	2·694	2·694	2·718	— 0·96
0·2	0·8	98·52	105·62	98·02	2·709	2·707	2·709	2·709	2·726	— 0·68
	1·0	99·40	106·66	98·88	2·733	2·733	2·733	2·733		

Tabelle 54.

Äthylacetat und Amylalkohol (Fig. 14).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Ber.	Unterschied %
Äthylacetat	Amylalkohol									
1·0		109·57	107·90	107·99	2·422	2·422	2·422	2·422		
0·8	0·2	109·42	107·79	107·87	2·418	2·419	2·419	2·419	2·423	— 0·16
0·6	0·4	109·37	107·65	107·85	2·417	2·416	2·418	2·417	2·425	— 0·32
0·5	0·5	109·32	107·63	107·79	2·416	2·415	2·417	2·416	2·426	— 0·40
0·4	0·6	109·11	107·45	107·57	2·413	2·414	2·412	2·413	2·427	— 0·56
0·2	0·8	109·29	107·55	107·77	2·415	2·415	2·414	2·415	2·428	— 0·52
	1·0	109·87	107·99	108·09	2·429	2·429	[2·424]	2·429		

Tabelle 55.

Benzol und Jodäthyl (Fig. 15).

Molenbruch		Gleichgewichtsdrucke			Beobachtete Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Ber.	Unterschied %
Benzol	Jodäthyl									
1·0		105·30	112·59	105·82	2·894	2·894	2·894	2·894		
0·8	0·2	104·50	111·86	105·05	2·872	2·875	2·874	2·874	2·903	— 0·97
0·6	0·4	104·12	111·43	104·65	2·862	2·864	2·865	2·864	2·901	— 1·23
0·5	0·5	104·08	111·32	104·47	2·861	2·861	2·860	2·861	2·900	— 1·30
0·4	0·6	104·20	111·51	104·58	2·864	2·865	2·864	2·864	2·889	— 0·83
0·2	0·8	104·30	111·55	104·75	2·865	2·867	2·868	2·867	2·887	— 0·67
	1·0	104·92	112·12	105·30	2·883	2·882	2·883	2·883		



Viele binäre Gemische können nur äusserst schwierig gemessen werden, in einigen Fällen sind sie überhaupt nicht messbar, wegen der Schwierigkeit in der Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes der kapil-

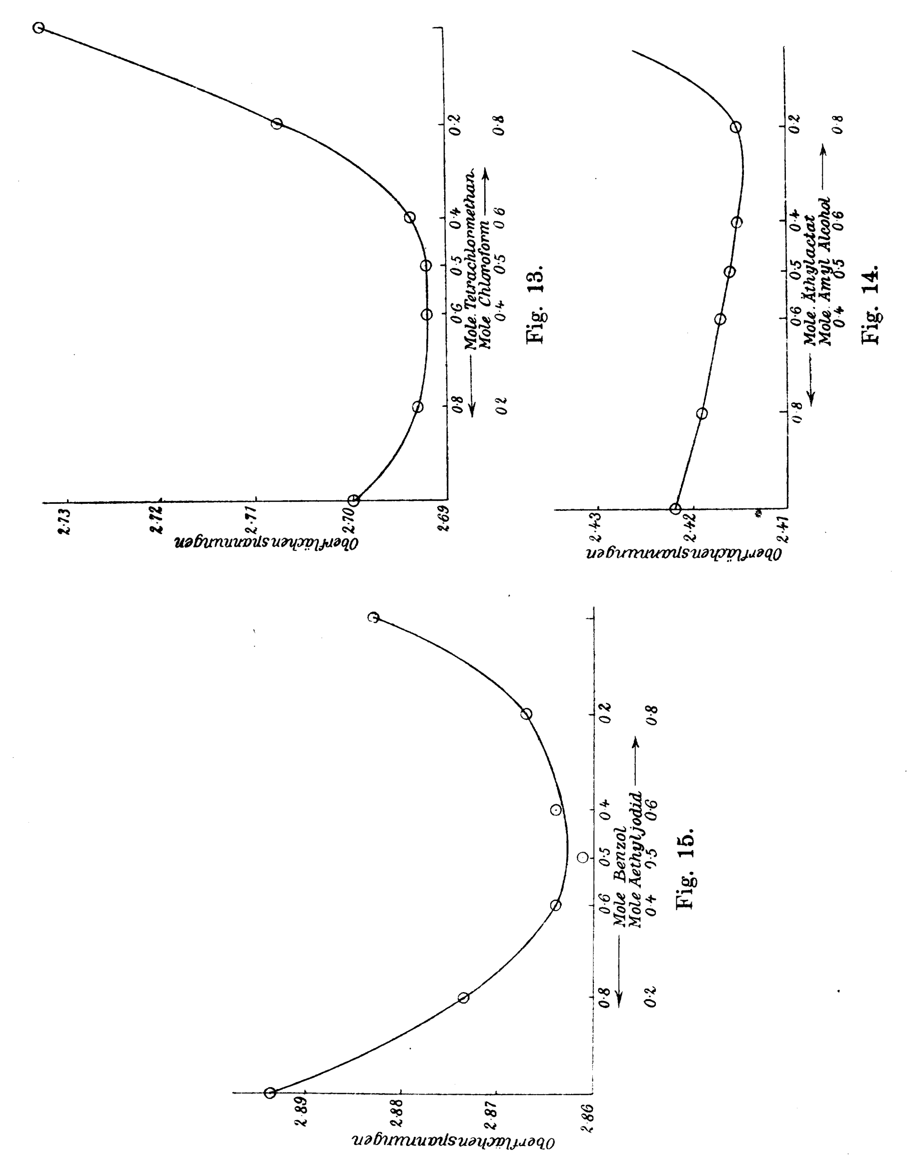


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

laren Spitzen für diese Gemische. Die Schwierigkeit liegt darin, dass, wenn der Druck über den Gleichgewichtsdruck erhöht wird, die Blasen nicht in einem kontinuierlichen Strom aus der kapillaren Spitze aus-

strömen, sondern in einem intermittierenden, indem erst einige Blasen austreten, dann ein Intervall von 15 oder 20 Sekunden eintritt, ehe ein zweiter kurzer Luftblasenstrom aufsteigt.

Es wurde jedoch gefunden, wenn der Druck in der kapillaren Spitze erhöht wurde, bis dieses intermittierende Ausströmen eintritt, und dann vermittelst Hahn 3 (Fig. 3) der Druck sehr langsam vermindert wird, dass dann schliesslich ein Druck erreicht wird, bei welchem ein regelmässiger Blasenstrom aus der kapillaren Spitze austritt, welches jedoch nur so lange andauert, bis der Druck um 1·0—1·5 mm H_2SO_4 abnimmt und dann plötzlich aufhört, ohne später (ohne Erhöhung des Druckes) wieder zu beginnen. Wiederholt man dieses Verfahren einige Male, so findet man annähernd denselben Wert für diesen Schlusspunkt. Dieser Punkt wurde als Gleichgewichtsdruck der kapillaren Spitze für das gemessene Gemisch angenommen, obgleich bei zunehmendem Druck der Blasenstrom in vielen Fällen erst auftritt, wenn der Druck 10—15 cm H_2SO_4 über diesen Punkt hinausgeht.

Es ist diese Thatsache, dass der Druck, der notwendig ist zum Beginn des intermittierenden Blasenstromes, um so viel höher liegt, als der obengenannte Gleichgewichtsdruck, welcher die Messungen so schwierig macht. Die Grenzen der Drucke, innerhalb deren die kapillaren Spitzen regelmässig wirken, variieren, wie oben gezeigt, nur um ungefähr 1 mm H_2SO_4; daraus folgt, dass, um nicht über dieses kleine Gebiet zu schnell hinwegzugehen, der Druck so langsam vermindert werden muss, dass eine Bestimmung oft 20 Minuten in Anspruch nimmt, während welcher Zeit die kapillare Spitze fortwährend beobachtet werden muss.

Der Grund, warum die kapillaren Spitzen in diesen Gemischen nur innerhalb dieser engen Druckgrenzen und dann nur in einer Richtung, nämlich mit abnehmendem Druck, gut funktionieren, hat nicht ermittelt werden können.

Die wahrscheinliche Erklärung des intermittierenden Auftretens des Blasenstromes bei den Gemischen ist folgende. Beobachtet man den Austritt der Blasen aus der kapillaren Spitze unter einem Mikroskope, so sieht man, dass der Vorgang genau derselbe ist, wie der Austritt von Luftblasen aus Röhren mit grossem Lumen; nach jeder Blase steigt die Flüssigkeit eine kleine Strecke im kapillaren Faden.

Nimmt man den Fall einer Lösung von Äther in Wasser, die eine viel kleinere Oberflächenspannung hat als Wasser allein; während der Zeit, welche die Luftblase an der Öffnung der kapillaren Spitze zur

vollen Entwickelung braucht, verdampft der Äther aus der die Luftblase unmittelbar umgebenden Schicht zum Teil in die Kapillare hinein. Es bildet sich so eine Flüssigkeitsschicht mit viel grösserer Oberflächenspannung, als die der entfernteren Teile der Flüssigkeit.

Wenn nun die Luftblase losgelöst wird, so kommt diese Schicht zuerst mit der kapillaren Spitze in Berührung und steigt in den kapillaren Faden, so dass dieser also eine Flüssigkeit enthält, die der Druck in der Röhre nicht mehr hinunterpressen kann, bis durch Diffusion die Konzentration des Äthers auf das ursprüngliche Mass gebracht ist, und infolgedessen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in dem Faden so weit vermindert ist, dass der Luftdruck wieder genügt, um das Austreten der Blasen zu ermöglichen.

Diese Mutmassung über das Intermittieren der Blasen wird durch die Thatsache unterstützt, dass dieses Phänomen nur bei binären Gemischen, wie Äther und Wasser auftritt, deren Komponenten sehr verschiedene Dampfdrucke besitzen.

8. Oberflächenspannungen von binären Mischungen, die zwei Schichten mit einem kritischen Punkt geben.

Ehe an die Messung der Oberflächenspannung dieser zwei Schichten gegangen werden konnte, musste zunächst festgestellt werden, welchen Einfluss die Änderung der Temperatur auf die Gleichgewichtsdrucke habe. Dies wurde folgendermassen untersucht. Es wurde der Gleichgewichtsdruck an den kapillaren Spitzen für Wasser bei 10° gemessen. Darauf wurde die Spitze in Wasser von höherer Temperatur getaucht und hierin einige Zeit gelassen, worauf sie wieder in Wasser von 10° kam. Hatte die Kapillarspitze durch das Eintauchen in warmes Wasser keine Änderung erlitten, so mussten die aufeinander folgenden Gleichgewichtsdrucke des Wassers bei 10° immer dieselben sein. Dies war aber nur dann der Fall, wenn die Temperatur nicht höher als bis 40° gestiegen war. Wurden dagegen die Spitzen über 50° erhitzt, so zeigten die Messungen bei 10° eine fortwährende Zunahme des Gleichgewichtsdruckes.

Tabelle 55.

Erste Spitze		Erste Spitze		Zweite Spitze		Dritte Spitze	
10°	30°	10°	40°	10°	50°	10°	60°
87·08	83·06	87·08	81·48	99·13	90·40	95·84	87·60
87·04	83·07	88·10	81·50	99·30	90·70	98·12	89·74
87·08	83·06	87·11	81·46	99·46	90·93	99·65	91·00
87·06		87·12		99·71		101·45	

Ganz dieselbe Erscheinung trat auf, wenn Alkohol oder Äther statt Wasser benutzt wurden. Ferner wurden Kapillaren von den verschiedensten Glassorten und auch von Platin angefertigt und untersucht, aber immer mit demselben Erfolg.

Im weiteren Verlaufe der Messungen stellte sich jedoch heraus, dass, trotzdem jede Spitze nur für eine Versuchsreihe benutzt werden konnte (die nächsten Reihen mit derselben Spitze ergaben unweigerlich unregelmässige Zahlen), diese ersten Messungsreihen Oberflächenspannungen ergaben, die untereinander und auch mit denen der Steighöhenmethode sehr gut übereinstimmten.

Die Oberflächenspannungen wurden folgenderweise berechnet. Aus der erhaltenen Reihe von Zahlen, welcher die Gleichgewichtsdrucke für eine kapillare Spitze für Wasser bei den verschiedenen Temperaturen entsprechen, wurde einer Zahl einer bestimmten Oberflächenspannung, nämlich der des Wassers bei dieser Temperatur, wie sie sich aus der Steighöhenmethode ergeben hatte, zugeordnet; die übrigen Oberflächenspannungen sind dann den entsprechenden Drucken proportional.

In folgenden Tabellen sind die Oberflächenspannungen für Wasser verzeichnet; in der ersten waren die Spitzen aus hartem Glase, und die Messungen hatten bei sinkender Temperatur stattgefunden; in der zweiten waren die Kapillarspitzen aus weichem Glase, und die Messungen erfolgten bei steigender Temperatur.

Tabelle 56.

Temp.	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
76·2°	108·13	103·26	99·36	93·15	6·520	6·480	6·541	6·555	6·537
65·1	111·20	106·90	102·03	95·44	6·701	6·706	6·708	6·714	6·705
56·1	114·62	110·27	104·90	98·68	6·905	6·918	6·906	6·914	6·910
45·9	117·86	113·20	108·07	101·22	7·103	7·099	7·096	7·120	7·109
35·5	121·08	116·24	110·83	103·68	7·295	7·295	7·295	7·295	7·295
25·0	124·18	119·21	113·30	106·13	7·480	7·478	7·469	7·470	7·472
16·2	126·71	121·67	115·81	108·69	7·634	7·637	7·649	7·648	7·646

Tabelle 57.

Temp.	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
14·8°	108·10	117·67	110·83	112·71	7·666	7·671	7·677	7·677	7·673
25·0	105·73	114·80	107·97	109·81	[7·501]	7·477	7·473	7·473	7·474
34·2	103·26	112·35	105·73	107·55	7·320	7·320	7·320	7·320	7·320
43·8	101·09	109·91	1 '3·16	105·10	7·139	7·145	7·141	7·152	7·144
54·0	97·97	106·77	100·40	102·04	6·946	6·960	6·949	6·944	6·949
65·5	95·42	103·51	97·23	99·18	6·766	6·749	6·731	6·741	6·746
74·5	91·41	100·03	93·53	94·97	6·482	6·518	6·475	6·463	6·484

Messungen mit Platinspitzen ergaben unregelmässigere Zahlen. Die Herstellung dieser Spitzen geschah folgendermassen; an das offene Ende einer 2 mm weiten Glasröhre wurde ein Stückchen dünnes Platinblech angeschmolzen und dies mit einem Glasstabe vorsichtig etwas nach aussen durchgebogen. Dann wurde mit einer feinen Nadel ein enges Loch eingestochen. War es zu gross geraten, so konnte es leicht dadurch wieder kleiner gemacht werden, dass nach Auflegen des Platinblättchens auf eine Glasplatte von innen mit einem abgerundeten Glasstabe ganz leicht darauf geschlagen wurde. Hatte das Loch die erforderliche Grösse, so wurde das Ende des Glasrohres nach oben umgebogen, so dass Luftblasen leicht heraustreten und durch die Flüssigkeit nach oben streichen konnten.

Die beiden folgenden Messungsreihen sollen als Beispiele für die mit dieser Einrichtung erhaltenen Zahlen gelten.

Tabelle 58.

Temperatur	Druck	Oberflächen-spannung	Temperatur	Druck	Oberflächen-spannung
15·00	58·55	7·736	16·1	71·49	7·631
25·1	56·96	7·525	25·6	70.02	7·474
35·6	55·22	[7·295]	35·2	68·32	[7·294]
44·3	53·97	7·131	44·4	67·09	7·163
54·6	52·16	6·892	55·4	65·31	6·972
65·1	50·68	6·695	64·7	62·94	6·719
75·0	48·85	6·452	75·9	61·15	6·527

In allen diesen Tabellen sind die eingeklammerten Werte diejenigen für Wasser bei den entsprechenden Temperaturen, welche durch die Steighöhenmethode ermittelt wurden.

Bestimmt man aus den Resultaten, die mit Glasspitzen erhalten wurden, das Mittel für verschiedene Temperaturen durch Interpolieren so erscheint die Übereinstimmung der auf diese Weise erhaltenen Zahlen mit den nach der Steighöhenmethode bestimmten recht gut.

Tabelle 59.

Temperatur	Neue Methode	Steighöhen-methode	Unterschied %
15°	7·645	7·642	+ 0·04
25	7·460	7·463	— 0·04
35	[7·296]	7·296	
45	7·095	7·099	— 0·05
55	6·931	6·930	± 0·00
65	6·732	6·738	— 0·09
75	6·522	6·528	— 0·08

Auch Methyl- und Äthylalkohol geben Ergebnisse, die mit denjenigen der Steighöhenmethode recht nahe übereinstimmen.

Tabelle 60.
Äthylalkohol.

Temp.	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte	*Traube*	Unterschied %
7.6°	67.47	72.57	52.76	2.523	2.529	2.525	2.526	2.519	+ 0.30
14.8	65.63	70.60	51.37	2.455	2.460	2.459	2.458	2.453	+ 0.20
25.1	63.19	67.87	49.40	2.365	2.365	2.365		2.365	
34.5	59.92	65.69	47.72	2.281	2.289	2.283	2.285	2.282	+ 0.15
45.0	58.59	63.05	45.91	2.195	2.198	2.198	2.197	2.189	+ 0.30
55.4	56.15	60.40	43.90	2.099	2.105	2.102	2.101	2.098	+ 0.15
62.0	54.61	58.75	42.76	2.045	2.047	2.047	2.046	2.040	+ 0.30

Tabelle 61.
Methylalkohol.

Temp.	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Steighöhenmethode	Unterschied %
10°	74.11	91.95	81.95	2.477	2.481	2.476	2.478	2.469	+ 0.4
20	71.05	87.97	78.81	2.374	2.374	2.374		2.374	
30.5	68.39	85.06	76.25	2.286	2.293	2.296	2.292	2.998	— 0.2
40.3	65.94	81.75	73.16	2.204	2.206	2.206	2.205	2.213	+ 0.38

Untersucht wurden folgende Gemische:

a. Phenol und Wasser,
b. Anilin und Wasser,
c. Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff,
d. Isobuttersäure und Wasser.

Dies waren die einzigen Stoffgemische, für welche gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Es wurden noch viele andere Mischungen untersucht, z. B. Acetylaceton und Wasser, Triphenylamin und Wasser, Butylalkohol und Wasser, Naphtalindibromid und Methylalkohol, es konnten aber wegen des intermittierenden Entweichens der Luftblasen keine konstanten Ablesungen erzielt werden.

Arbeitsweise. Bei den ersten Versuchen wurde ein U-Rohr mit zwei durch einen Glashahn getrennten Schenkeln benutzt. Das fragliche Gemisch wurde in den einen Schenkel gebracht (wobei der Hahn geschlossen blieb) und durch einen Luftstrom die beiden Schichten bis zur gegenseitigen Sättigung vermischt. Dann wurde bei konstanter Temperatur die Emulsion sich so lange selbst überlassen, bis die beiden Schichten sich vollständig getrennt hatten. Durch Öffnen des Hahnes

gelangte nun die untere der beiden Schichten in den anderen Schenkel des U-Rohres. Darauf wurde das Röhrenbündel der kapillaren Spitzen zuerst in das eine und dann in das andere Rohr gebracht und unter den betreffenden Flüssigkeitsspiegel untergetaucht und nacheinander die den beiden Schichten zugehörigen Gleichgewichtsdrucke gemessen.

Es stellte sich jedoch bald heraus, dass dieselben kapillaren Spitzen nicht für beide Flüssigkeitsschichten benutzt werden konnten. Beim Entfernen der Spitzen aus der ersten Schicht werden sie vollständig mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt bleiben, und taucht man sie dann in die zweite, in welcher die erste Flüssigkeit, mit welcher die Spitzen noch behaftet sind, nicht löslich ist, so wird gerade an dem ausgezogenen Ende, wo die Oberflächenwirkung eintritt, ein Gemisch der beiden Schichten auftreten, das die beobachteten Gleichgewichtsdrucke der zweiten Schicht notwendigerweise unregelmässig machen muss.

Zur Vermeidung dieses Fehlers mussten entweder die kapillaren Spitzen zwischen den Messungen der beiden Schichten gewaschen und getrocknet werden; oder die beiden Schichten mussten durch verschiedene Sätze von Kapillaren gemessen werden. Man entschied sich für die zweite Methode, da die Gefahr zu gross war, beim Reinigen die Spitzen abzubrechen.

Das Rohr *A*, Fig. 16, von ungefähr 100 ccm Inhalt nahm das fragliche Gemisch auf. Dieses selbst befand sich in dem Thermostat (siehe Fig. 3). Durch *B* wurde Luft in das Rohr geblasen, und damit wurden die beiden Schichten durcheinander gemischt. Etwa verdampfte Flüssigkeit wurde durch den Kühler *C* wieder verflüssigt. Das weite Rohr *D* wurde während des Rührens mit einem Stück Gummischlauch *E* und dem Glasstäbchen *F* geschlossen gehalten. Hatten sich die beiden Schichten bei der gewünschten Temperatur gesättigt, dann wurde der Luftstrom unterbrochen, und die Schichten konnten sich absetzen. Hierauf wurden die Röhre *E* und der Stopfen *F* gelüftet und mit einer eingeführten Pipette 5 ccm der gewünschten Schicht entnommen. Die Flüssigkeit wird in der Pipette in Berührung mit der kälteren Luft trübe, aber beim Einfliessenlassen in das Gefäss, Fig. 5, durch das Trichterrohr *D* wird sie wieder homogen.

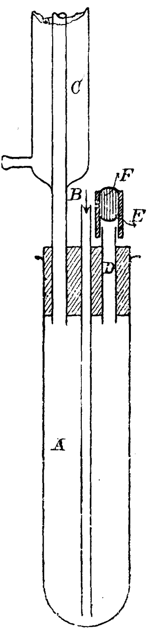


Fig. 16.

Die ersten 5 ccm, die aus dem Mischungsgefässe entnommen wurden, werden durch 5 ccm eines zweiten ähnlichen Gemisches ersetzt; die

nächsten 5 ccm wurden durch die zuerst entnommenen ersetzt, nachdem die Gleichgewichtsdrucke derselben gemessen waren u. s. w., so dass also der Gesamtbetrag der beiden Flüssigkeiten in *A* so konstant als möglich gehalten wurde. Der Grund, weshalb die ersten 5 ccm nicht sofort nach der Messung zurückgebracht wurden, ist der, dass während der Zeit, welche nach der ersten Messung zur Erhöhung der Temperatur und zur Sättigung der beiden Schichten erforderlich war, die Kapillarspitzen unter der Oberfläche irgend einer Flüssigkeit gehalten werden mussten; ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit sehr nahe gleich der unmittelbar darauf zu messenden (wie es bei den oben beschriebenen der Fall war), so brauchte das Versuchsgefäss nicht erst ausgespült zu werden, ehe die nächste Flüssigkeit hineingebracht wird.

a. Phenol und Wasser.

Das Gemisch bestand aus 68 g Wasser und 32 g Phenol mit dem kritischen Punkte 70·5°. Die beiden Schichten wurden in Intervallen von 10° zwischen 20 und 70° untersucht. Nachdem vollständige Lösung eingetreten und diese bei 70° gemessen war, wurden die Kapillarspitzen und die Versuchsrohre gut mit heissem Wasser gewaschen und dann der Gleichgewichtsdruck der Spitzen für Wasser bei derselben Temperatur von 71° bestimmt. So wurde eine Reihe von Zahlen erhalten, die die Gleichgewichtsdrucke derselben Kapillarspitzen für eine der Schichten bei steigenden Temperaturen, für das kritische Gemisch und für Wasser bei der kritischen Mischungstemperatur darstellen. Setzt man den Gleichgewichtsdruck der Spitzen für Wasser bei 71° gleich der Oberfächenspannung 6·614 (vgl. S. 176), so ergeben sich die folgenden Werte für die Oberflächenspannung des kritischen Gemisches bei 71°.

3·960	3·950	3·961	3·965	3·951	3·955
3·967	3·959	3·957	3·952	3·970	3·944

Mittel = 3·957

Dementsprechend wurden die Gleichgewichtsdrucke der Spitzen für das kritische Gemisch gleich diesem Wert 3·957 angenommen. Die Werte der Oberflächenspannungen bei niederen Temperaturen ergaben sich aus den Gleichgewichtsdrucken der Kapillarspitzen bei diesen Temperaturen durch eine einfache Proportionsrechnung.

Darauf wurde die zweite Schicht in ganz derselben Weise mit einem neuen Kapillarensatz gemessen.

Von diesen Mischungen wurde die theoretische Oberflächenspannung nicht berechnet. Dazu wäre sowohl der Temperaturkoëffizient der Ober-

flächenspannung als auch die Zusammensetzung der Mischungen bei verschiedenen Temperaturen nötig gewesen.

Folgende Tabellen zeigen die Ergebnisse, welche für die verschiedenen untersuchten Gemische erhalten wurden.

Tabelle 62.

Wasserschicht (Fig. 17).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
25·1	80·86	95·79	112·87	125·21	4·338	4·349	4·335	4·332	4·338
34·9	79·13	93·80	110·63	122·82	4·244	4·258	4·250	4·250	4·254
45·1	77·71	92·08	108·60	120·59	4·170	4·181	4·174	4·172	4·175
55·1	76·28	90·24	106·47	118·20	4·093	4·097	4·093	4·090	4·092
65·0	74·59	88·39	104·11	115·47	4·002	4·014	4·000	3·998	4·007
70·8	73·75	87·16	103·00	114·42	3·957	3·957	3·957	3·957	3·957
24·70	84·62	86·64	82·48	82·08	4·338	4·335	4·335	4·333	4·336
30·20	83·58	85·84	81·34	81·19	4·285	4·295	4·276	4·287	4·288
40·10	81·98	84·00	80·09	79·69	4·203	4·202	4·210	4·208	4·204
50·00	80·24	82·47	78·34	77·96	4·114	4·127	4·119	4·117	4·121
60·20	79·02	80·79	76·88	76·74	4·049	4·043	4·041	4·051	4·049
71·00	77·21	79·09	75·28	74·96	3·957	3·957	3·957	3·957	3·957

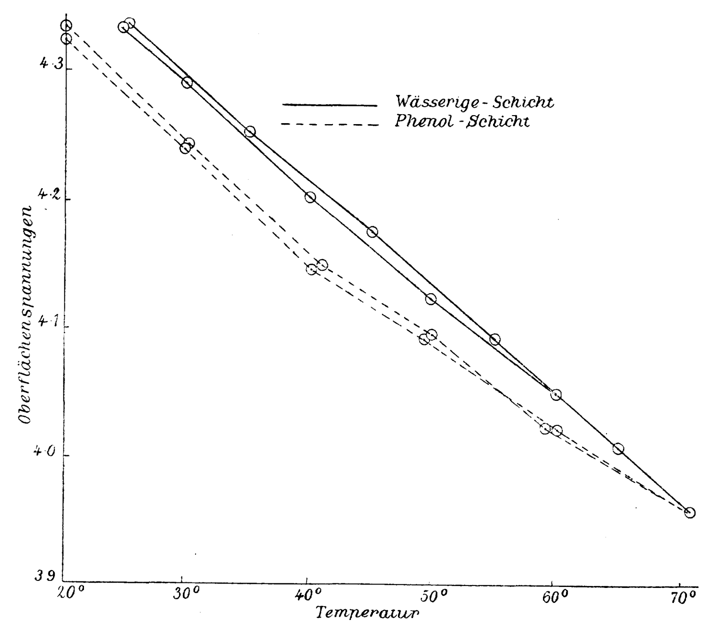


Fig. 17.

Tabelle 63.

Phenolschicht (Fig. 17).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
20·0	94·84	103·40	95·10	90·02	4·310	4·331	4·335	[4·406]	4·325
30·2	93·13	101·39	93·15	86·92	4·231	4·246	4·246	4·244	4·242
40·2	91·54	99·08	91·52	84·67	4·159	4·153	[4·172]	4·144	4·148
49·2	90·35	97·43	89·76	83·47	4·104	4·083	4·092	4·085	4·094
60·0	88·53	96·03	87·82	82·35	4·022	4·025	4·003	4·031	4·022
71·0	87·12	94·43	86·82	80·85	3·957	3·957	3·957	3·957	3·957
20·2	98·11	123·53	98·10	114·72	[4·295]	4·331	4·337	4·338	4·336
30·3	96·58	121·71	96·27	112·71	4·229	4·269	4·256	4·246	4·245
41·2	95·28	118·40	93·71	109·78	[4·172]	4·143	4·153	4·158	4·153
50·5	93·27	116·92	92·74	108·30	4·083	4·101	4·100	4·100	4·097
59·1	91·71	114·78	91·20	106·19	4·020	4·028	4·031	4·018	4·026
71·0	90·38	112·87	89·53	104·58	3·957	3·957	3·957	3·957	3·957

b. Anilin und Wasser.

Das Gemisch bestand aus 50 g Anilin und 50 g Wasser mit der kritischen Temperatur 169°.

Der Wert der Oberflächenspannung der Wasserschicht ergab sich bei 15° gleich 5·992, und der der Anilinschicht bei derselben Temperatur war gleich 5·464.

Tabelle 64.

Wasserschicht (Fig. 18).

Temperatur	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
15·0	86·85	84·20	88·57	5·992	5·992	5·992	5·992
25·4	85·46	82·97	87·15	5·895	5·902	5·895	5·896
34·8	84·39	81·63	85·93	5·821	5·808	5·815	5·817
44·2	82·66	79·81	84·39	5·702	[5·679]	5·710	5·706
55·3	80·41	77·87	82·43	5·547	5·542	[5·576]	5·544
64·6	79·39	76·70	81·33	5·476	5·458	[5·503]	5·467
73·8	77·57	75·33	79·61	5·350	5·360	5·387	5·365
80·0	76·65	74·41	78·07	5·299	5·297	5·282	5·290

Tabelle 65.

Anilinschicht (Fig. 18).

Temperatur	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
15·0	85·37	71·95	74·74	5·464	5·464	5·464	5·464
26·0	83·93	70·73	73·49	5·372	5·371	5·371	5·371
34·9	82·21	69·21	72·06	5·261	5·257	5·266	5·263
45·0	80·48	67·57	70·53	5·157	[5·133]	5·154	5·152
54·7	78·41	66·05	68·70	5·019	5·016	5·021	5·018
64·1	76·57	64·51	67·17	4·902	4·900	5·898	4·900
73·8	75·23	63·14	65·63	4·796	4·795	4·796	4·796
83·0	73·36	61·85	64·23	4·695	4·697	4·695	4·696



c. Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

Das Gemisch bestand aus 30 g Methylalkohol und 70 g Schwefelkohlenstoff mit dem kritischen Punkt 39°. Beim Vergleich mit Wasser bei 39° ergab sich der folgende Wert des kritischen Gemisches.

2·450, 2·468, 2·482, 2·453, 2·476, 2·471, 2·462. Mittel 2·466.

Tabelle 66.

Methylalkoholschicht (Fig. 19).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
10·1	68·35	82·69	69·18	73·65	74·94	89·90	2·751	7·752	2·748	2·747	2·751	2·743	2·748
20·2	65·80	79·68	66·68	70·99	72·28	86·74	2·648	2·651	2·649	2·647	2·654	2·645	2·649
29·8	63·19	76·54	64·01	68·40	69·52	83·30	2·543	2·547	2·543	2·551	2·552	2·540	2·546
38·8	61·27	74·12	62·07	66·16	67·18	80·86	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466

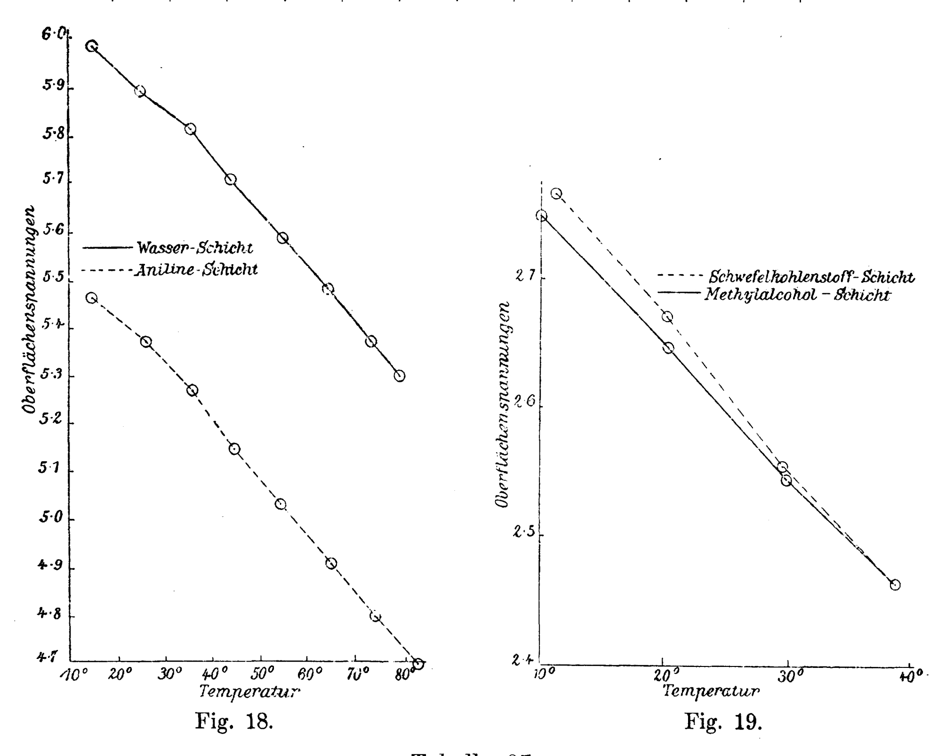


Fig. 18. Fig. 19.

Tabelle 67.

Schwefelkohlenstoffschicht (Fig. 19).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
10·80	90·10	49·62	65·76	56·54	81·55	87·16	2·783	2·768	2·771	2·782	2·782	2·777	2·766
20·1	86·74	47·88	63·16	54·26	78·12	83·62	2·679	2·670	2·661	2·664	2·665	2·665	2·666
29·4	83·70	46·04	60·75	52·07	75·28	79·75	2·579	2·568	2·561	2·562	2·567	2·542	2·556
38·8	79·84	44.22	58·51	50·14	72·31	77·38	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466	2·466

d. Isobuttersäure und Wasser.

Das Gemisch bestand aus 36·30 % Isobuttersäure und 63·7 % Wasser mit dem kritischen Punkt 25°.

Beim Vergleich mit Wasser von 25° ergab sich die proportionale Oberflächenspannung des kritischen Gemisches.

2·897, 2·894, 2·893, 2·897, 2·9(6, 2·897, 2·893, 2·893. Mittel 2·897.

Tabelle 68.

Wasserschicht (Fig. 20).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
6·5	112·00	71·37	119·49	92·06	82·13	106·68	3·049	3·048	3·052	3·069	3·044	3·065	3·054
11·0	110·57	70·31	117·61	90·20	80·96	104·70	3·011	3·002	3·006	3·002	3·001	3·007	3·005
15·3	109·19	69·60	116·84	89·18	79·99	103·36	2·974	2·972	2·968	2·973	2·964	2·969	2·970
19·8	107·87	68·76	115·21	88·07	79·21	102·04	2·939	2·937	2·943	2·936	2·936	2·932	2·937
25·2	106·38	67·85	113·47	86·94	78·20	100·92	2·897	2·897	2·897	2·897	5·897	2·897	2·897

Tabelle 69.

Isobuttersäureschicht (Fig. 20).

Temp.	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
6·0	111·10	70·79	118·63	90·69	81·85	105·37	3·025	3·021	3·026	3·024	3·031	3·027	3·026
11·0	109·49	69·98	117·06	89·54	80·54	103·90	3·982	2·986	2·988	2·984	2·983	2·983	2·984
15·5	108·57	69·32	115·90	88·72	79·84	102·87	2·956	2·957	2·958	2·957	2·957	2·956	2·957
20·0	107·65	68·72	114·69	87·96	79·12	102·11	2·932	2·932	2·927	2·932	2·931	2·930	2·931
25·2	106·43	67·90	113·52	86·94	78·25	100·92	2·897	2·897	2·897	2·897	2·897	2·897	2·897

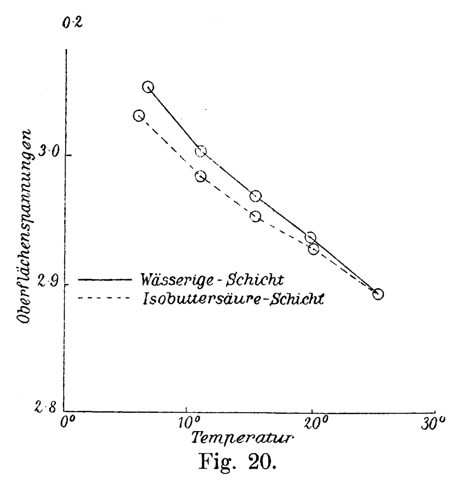


Fig. 20.

Figg. 17 bis 20 zeigen die Oberflächenspannungen der beiden Schichten für die verschiedenen Flüssigkeitspaare. Der Unterschied der Oberflächenspannungen der beiden Schichten nimmt bei zunehmender Temperatur, wie zu erwarten war, ab, und bei der kritischen Temperatur wird dieser Unterschied natürlich Null. Die Eigentümlichkeit liegt darin, dass dieser Unterschied so klein ist. Isobuttersäure und Wasser geben z. B. bei 11° zwei Schichten, die ungefähr 67 %, resp. 16 % Säure enthalten. Nach der Mischungsregel sollten die Werte der Oberflächenspannungen 4·2 und 6·8 sein, das heisst ein Unterschied von ungefähr

35 %. Der Versuch giebt einen Unterschied von nur 0·7 % der, wegen des störenden Einflusses der Temperaturänderung (siehe S. 176), vielleicht noch zu gross ist.

6. Oberflächenspannungen ternärer Gemische.

1. Die drei Bestandteile geben eine Schicht.
   a. Salzlösungen.
   b. Mischungen von drei Flüssigkeiten.

a. Salzlösungen.

Die Oberflächenspannung dieser Art binärer Gemische ist schon von Rother[1]) vermittelst der Steighöhenmethode sehr eingehend untersucht worden. Er hat gefunden, dass binäre, ternäre und quaternäre Salzlösungen, Oberflächenspannungen besitzen, die mittels der Mischungsregel berechnet werden können, oder mit anderen Worten, es ist die Oberflächenspannung solcher Lösungen eine additive Eigenschaft.

Die folgenden drei Tabellen enthalten die Ergebnisse für Mischungen von *NaCl*- und *KCl*-Lösungen verschiedener Konzentrationen; die berechneten Resultate wurden nach der Volkmannschen Formel:

$$\gamma = u_1\gamma_1 + u_2\gamma_2$$

erhalten.

Tabelle 70.

Fig. 21.

ccm norm. *KCl*	ccm norm. *NaCl*	Beobachtete Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannung	Berechnete	Unterschied %
1·0		163·03	166·00	172·18	148·63	7·750		
0·8	0·2	163·06	166·00	172·20	148·61	7·750	7·750	± 0·00
0·6	0·4	163·07	166·02	172·21	148·61	7·750	7·750	± 0·00
0·4	0·6	163·04	166·06	172·20	148·65	7·750	7·750	± 0·00
0·2	0·8	163·08	166·01	172·19	148·66	7·750	7·750	± 0·00
	1·0	163·06	166·03	172·21	148·66	7·750		

Tabelle 71.

Fig. 21.

ccm norm. *KCl*	ccm 2-norm. *NaCl*	Beobachtete Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
1·0		154·54	151·60	171·48	164·40	7·744	7·743	7·748	7·745			
0·8	0·2	155·26	152·29	172·26	165·22	7·780	7·779	7·784	7·779	7·780	7·782	— 0·03
0·6	0·4	156·07	153·01	173·01	166·00	7·821	7·818	7·820	7·816	7·819	7·820	— 0·02
0·4	0·6	156·68	154·81	173·90	166·69	7·852	7·854	7·859	7·852	7·853	7·856	— 0·03
0·2	0·8	157·35	154·44	174·76	167·61	[7·886]	7·891	7·898	7·890	7·893	7·893	± 0·00
	1·0	158·19	155·19	175·48	168·41	7·930	7·930	7·930	7·930			

[1]) Wied. Ann. **21**, 576 (1884).

Tabelle 72. Fig. 21.

ccm 2-norm $NaCl$	ccm norm. KCl	Beobachtete Gleichgewichtsdrucke				Oberflächen-spannung	Berechnete	Unterschied %
1·0		158·21	155·17	174·44	149·36	7·930		
0·8	0·2	158.23	155·17	174·39	149·38	7·930	7·930	± 0·00
0·6	0·4	158·24	155·16	174·41	149·41	7·930	7·930	± 0·00
0·4	0·6	158·19	155·14	147·40	149·41	7·930	7·930	± 0·00
0·2	0·8	158·23	155·14	147·46	149·39	7·930	7·930	± 0·00
	1·0	158·21	155·13	147·47	149·41	7·930		

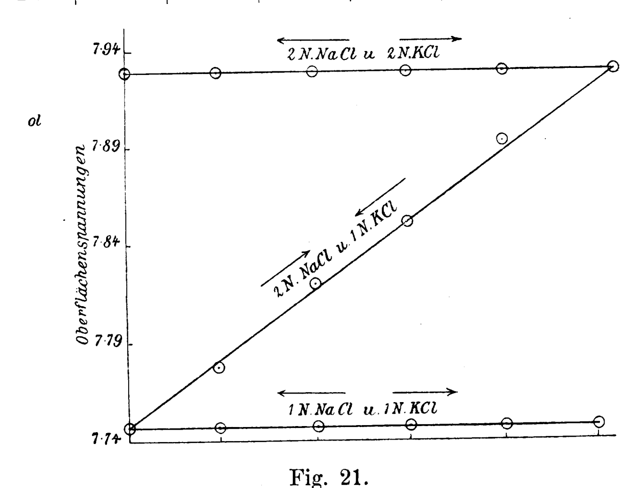


Fig. 21.

b. Mischungen dreier Flüssigkeiten.

Bei diesen wurde dieselbe Eigentümlichkeit gefunden, wie im Falle der binären Mischungen. Einige Gemische haben dieselbe Oberflächenspannung wie die nach der Mischungsregel berechneten, dagegen besteht bei anderen keine Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte.

Folgende beiden Gemische wurden gemessen.

1. Chloroform, Benzol und Aceton.
2. Jodäthyl, Benzol und Essigsäure.

1. Aus den Ergebnissen der früher mitgeteilten Untersuchungen über binäre Gemische geht hervor, dass die beobachteten und berechneten Oberflächenspannungen der drei Flüssigkeitspaare gleich sind. Dasselbe gilt für ternäre Mischungen der drei Flüssigkeiten. Die Oberflächenspannungen der Gemische werden aus denen der Komponenten nach folgender Gleichung berechnet:

$$\gamma = u_1\gamma_1 = u_2\gamma_2 + u_3\gamma_3,$$

wo

u_1, u_2, u_3 die Bruchteile der in der Mischung vorhandenen Komponenten sind $(u_1 + u_2 + u_3 = 1)$.

γ, γ_1, γ_2, γ_3 sind die Oberflächenspannungen der Mischung und der drei Komponenten.

Folgende drei Reihen (1, 2, 3) von Gemischen wurden gemessen.

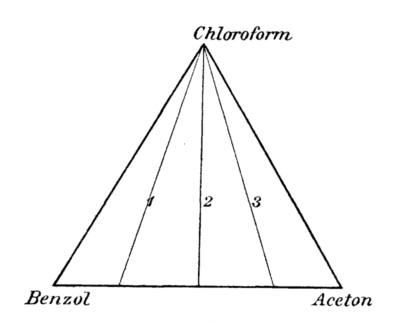


Tabelle 73.

Molenbruch Chloroform	Benzol	Aceton	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
1·0			130·40	98·70	117·80	2·733	2·733	2·733	2·733		
0·8	0·15	0·05	128·53	97·18	116·14	2·694	2·692	2·695	2·694	2·696	— 0·08
0·6	0·30	0·10	126·55	95·70	114·62	2·653	2·650	2·659	2·654	2·658	— 0·16
0·4	0·45	0·15	124·71	94·18	113·10	2·614	2·609	2·624	2·619	2·618	+ 0·04
0·2	0·60	0·20	122·97	93·03	111·45	2·583	2·576	2·585	2·580	2·580	± 0·00

Tabelle 74.

Molenbruch Chloroform	Benzol	Aceton	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
1·0			119·63	119·00	115·44	2·733	2·733	2·733	2·733		
0·8	0·1	0·1	119·00	118·32	114·81	2·718	2·718	2·716	2·718	2·718	± 0·00
0·6	0·2	0·2	118 56	117·36	114·00	2·700	2·698	2·708	2·701	2·708	— 0·26
0·4	0·3	0·3	117·93	116·71	113·43	2·685	2·681	2·695	2·685	2·692	— 0·26
0·2	0·4	0·4	117·57	116·33	113·02	2·676	2·673	2·687	2·677	2·680	— 0·12

Tabelle 75.

Molenbruch Chloroform	Benzol	Aceton	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte	Berech.	Unterschied %
1·0			98·73	126·57	114·33	2·733	2·733	2·733	2·733		
0·8	0·05	0·15	98·75	126·70	114·51	2·734	2·738	2·737	2·736	2·738	— 0·08
0·6	0·10	0·30	98·98	127·40	115·00	2·742	2·748	2·749	2·748	2·747	+ 0·04
0·4	0·15	0·45	99·46	127·43	115·12	2·756	2·751	2·753	2·753	2·750	+ 0·12
0·2	0·20	0·60	99·55	127·44	115·14	2·757	2·752	2·754	2·754	2·754	± 0·00

2. In diesem Falle haben die drei Flüssigkeiten sehr nahe bei einander liegende Oberflächenspannungen und wie aus den früheren Messungen binärer Gemische ersichtlich, haben die Oberflächenspannungskurven der drei möglichen binären Gemische in jedem Falle ein Minimum. Es wurde erwartet, dass die Dreiecksfläche, welche die Oberflächenspannung verschiedener ternärer Gemische darstellt, an irgend einem Punkte einen niedrigeren Wert haben würde als der niedrigste irgend eines binären Gemisches. Die Messungen zeigten jedoch, dass dies nicht der Fall ist, da immer eines der binären Gemische einen niedrigeren Wert hat als der kleinste der ternären Mischungen.

Fünf Punkte in jeder der folgenden fünf (1, 2, 3, 4, 5) Reihen wurden untersucht.

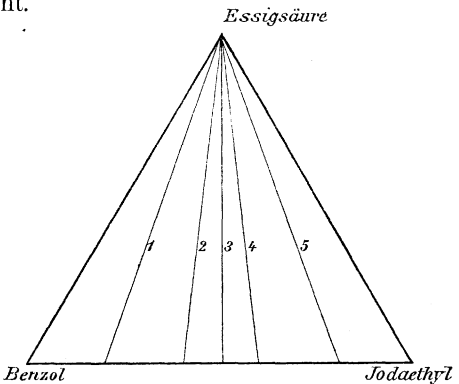


Fig. 22.

Tabelle 76.

Molenbruch Essigsäure	Benzol	Jodäthyl	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
1·0			114·62	93·25	100·53	2·800	2·800	2·800	2·800
0·8	0·16	0·4	111·95	91·23	98·96	2·735	2·742	2·752	2·741
0·6	0·32	0·8	111·45	90·45	97·86	2·732	2·728	2·737	2·733
0·5	0·40	0·10	112·10	91·25	98·56	2·742	2·741	2·747	2·743
0·4	0·48	0·12	112·86	91·75	99·20	2·755	2·755	2·764	2·757
0·2	0·64	0·16	115·14	93·71	101·14	2·814	2·814	2·819	2·815
	0·80	0·20							2·874

Tabelle 77. Fig. 22.

Molenbruch Essigsäure	Benzol	Jodäthyl	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
1·0			114·70	94·17	101·04	2·800	2·800	2·800	2·800
0·8	0·12	0·08	110·81	91·23	98·04	2·714	2·714	2·717	2·715
0·6	0·24	0·16	110·61	90·98	97·98	2·704	2·706	2·705	2·705
0·5	0·30	0·20	111·03	91·43	98·33	2·721	2·719	2·724	2·721
0·4	0·36	0·24	111·80	92·17	99·20	2·741	2·742	2·751	2·744
0·2	0·48	0·32	114·18	93·99	100·04	2·798	2·796	2·801	2·799
	0·60	0·40							2·863

Tabelle 78. Fig. 22.

Molenbruch Essigsäure	Benzol	Jodäthyl	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
1·0			113·50	93·97	101·27	2·800	2·800	2·800	2·800
0·8	0·0	0·1	109·89	90·73	98·06	2·712	2·710	2·712	2·712
0·6	0·2	0·2	109·95	90·60	97·89	2·706	2·706	2·707	2·706
0·5	0·25	0·25	109·99	90·73	98·05	2·714	2·710	2·712	2·712
0·4	0·3	0·3	110·93	91·65	98·90	2·737	2·731	2·738	2·736
0·2	0·4	0·4	113·08	93·17	100·52	2·789	2·783	2·780	2·784
	0·5	0·5							2·861

Tabelle 79. Fig. 22.

Molenbruch Essigsäure	Benzol	Jodäthyl	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
1·0			111·95	92·17	99·30	2·800	2·800	2·800	2·800
0·8	0·8	0·12	108·27	89·19	96·23	2·719	2·710	2·714	2·714
0·6	0·16	0·24	107·75	88·77	95·77	2·697	2·703	2·701	2·700
0·5	0·20	0·30	108·57	89·17	96·40	2·718	2·710	2·720	2·717
0·4	0·24	0·36	109·41	90·24	97·20	2·729	2·732	2·732	2·731
0·2	0·32	0·48	111·67	92·21	99·30	2·794	2·801	2·800	2·799
	0·40	0·60							2·863

Tabelle 80. Fig. 22.

Molenbruch Essigsäure	Benzol	Jodäthyl	Gleichgewichtsdrucke			Oberflächenspannungen			Mittelwerte
1·0			109·82	90·29	97·60	2·800	2·800	2·800	2·800
0·8	0·04	0·16	105·65	86·45	93·60	2·698	2·682	2·687	2·688
0·6	0·08	0·32	105·51	86·35	93·52	2·688	2·679	2·683	2·683
0·5	0·10	0·40	105·84	86·81	93·87	2·700	2·697	2·694	2·697
0·4	0·12	0·48	106·80	87·70	94·79	2·724	2·721	2·720	2·722
0·2	0·16	0·64	109·00	89·33	96·49	2·781	2·771	2·769	2·775
	0·20	0·80							2·866

Die Kurven, Fig. 22, sind Kurven gleicher Oberflächenspannungen. Wie aus der Figur zu sehen ist, hat kein ternäres Gemisch eine kleinere Oberflächenspannung als das binäre Gemisch Essigsäure und Jodäthyl.

Oberflächenspannung ternärer Gemische mit zwei Schichten, welche sich vollständig mischen durch Vermehrung der einen Komponente.

In diesen Gemischen ist der intermittierende Austritt der Luftblasen sehr markant. Obgleich viele Gemische untersucht wurden, stellt sich heraus, dass nur die folgenden drei messbar waren:

1. Phenol, Wasser und Alkohol.
2. Anilin, „ „ „
3. Benzol, „ „ „

1. Die für diese Gemische erhaltenen Resultate geben praktisch mit einander identische Kurven für die Oberflächenspannung der beiden Schichten. Die Oberflächenspannungen der beiden Schichten vor dem Hinzufügen von Alkohol stellten sich als identisch heraus. Die Daten für die binären Gemische Phenol und Wasser sind vielleicht richtiger als die auf S. 181 gegebenen, denn in den letzteren waren die kapillaren Spitzen Änderungen der Temperatur unterworfen, während bei diesen Messungen die Gleichgewichtsdrucke bei konstanter Temperatur (18°) ermittelt wurden.

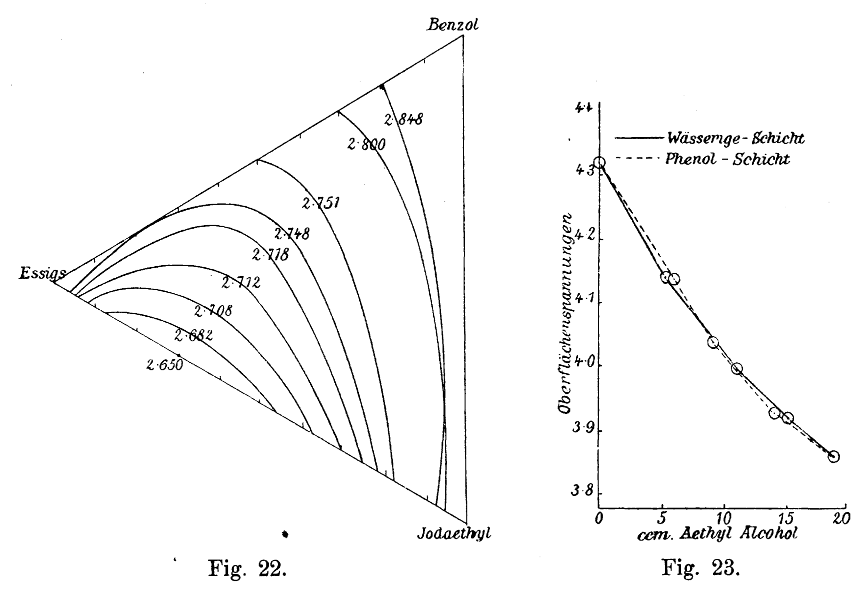


Fig. 22. Fig. 23.

Das Gemisch enthielt 30 g Phenol und 70 g Wasser, während Alkohol in Mengen von je 5 ccm zugefügt wurde.

Die Arbeitsmethode war dieselbe, wie sie bei binären Gemischen von Phenol und Wasser beschrieben wurde.

Ein Vergleich des kritischen Gemisches bei 18° mit Wasser bei derselben Temperatur giebt für das erstere eine Oberflächenspannung von 3·857.

Tabelle 81.

Wasser—Schicht (Fig. 23).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
0·00	111·28	99·38	109·34	96·12	100·12	137·47	4·357	4·436	4·342	4·340	4·334	—	4·342
5·50	105·4[illegible]	94·92	104·38	91·76	95·59	131·17	4·130	4·143	4·145	4·144	4·139	—	4·140
11·00	102·04	91·46	100·72	88·58	92·16	126·29	3·996	3·991	3·998	4·999	3·991	—	3·995
15·00	100·05	89·65	98·58	86·64	90·5[illegible]	123·3[illegible]	3·918	3·912	3·914	3·913	3·919	3·919	3·916
19·55	98·48	88·38	97·14	85·42	89·08	121·44	3·856	3·857	3·857	3·857	3·857	3·857	3·857

Tabelle 82.

Phenolschicht (Fig. 23).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke						Oberflächenspannungen						Mittelwerte
0·00	110·88	99·38	109·34	96·09	100·25	137·57	4·344	4·341	4·337	4·345	4·345	[4·406]	4·342
6·00	105·30	93·80	103·98	91·12	95·32	129·50	4·124	[4·089]	4·124	4·130	4·137	4·124	4·128
9·00	103·26	92·36	101·64	89·40	92·78	126·79	4·042	4·026	4·031	4·042	4·032	4·038	4·035
14·00	100·62	89·70	99·18	86·74	90·72	123·38	3·941	3·911	3·933	3·922	3·942	3·920	3·928
19·60	98·48	88·48	97·24	85·32	88·78	121·14	3·857	3·857	3·857	3·857	3·857	3·857	3·857

2. Das Gemisch bestand aus 10 ccm Anilin und 10 ccm Wasser, während Alkohol in Portionen von je 5 ccm zugefügt wurde.

Ein Vergleich des kritischen Gemisches bei 18° mit Wasser bei derselben Temperatur giebt für das erstere eine Oberflächenspannung von 4·290.

Tabelle 83.

Wasserschicht (Fig. 24).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
0	90·56	91·87	92·23	98·57	5·895	5·895	5·861	5·930	5·892
3	75·61	76·65	78·47	82·30	4·922	4·919	[4·988]	4·956	5·932
6	69·14	70·23	70·95	74·73	4·501	4·507	4·508	4·500	4·503
9	65·90	66·85	67·50	71·25	4·290	4·290	4·290	4·290	4·290

Tabelle 84.

Anilinschicht (Fig. 24).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke				Oberflächenspannungen				Mittelwerte
0	82·97	84·43	85·16	89·80	5·403	5·419	5·412	5·408	5·408
3	73·97	74·31	76·13	80·31	4·815	[4·769]	4·840	4·837	4·827
6	69·03	70·23	70·71	74·73	4·493	4·507	4·494	4·500	4·498
9	65·90	66·85	67·50	71·25	4·290	4·290	4·290	4·290	4·290

3. Benzol, Wasser und Alkohol.

Die Versuche mit diesen Gemischen wurden angestellt, um den Verlauf der Kurven zweier Schichten zu verfolgen, deren Oberflächenspannungen am Anfang sehr weit auseinander liegen. Diese Art Gemische lassen sich sehr schwer messen wegen des intermittierenden Auftretens der Luftblasen, aber die folgenden zwei Versuchsreihen stimmen genügend genau überein, um den Verlauf der Kurven zu zeigen.

Die verschiedenen gemessenen Gemische enthielten 7 ccm Benzol und 7 ccm Wasser und variierende Mengen Alkohol, wie dies in den folgenden Tabellen angegeben wird.

Eine Lösung von Benzol in Wasser bei 20° zeigte im Vergleich mit Wasser bei derselben Temperatur die relative Oberflächenspannung 7·508.

Tabelle 85.

Wässerige Schicht (Fig. 25).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke		Oberflächenspannungen		Mittelwerte
0		145·15	7·508	7·508	7·508
3	156·38	127·27	3·384	3·390	3·387
6	137·48	121·66	2·975	2·962	2·968
9	130·85	118·09	2·830	2·841	2·836
12	127·37	112·48	2·756	2·760	2·758
19	122·47		2·651	2·624	2·638

Tabelle 86.

Benzolschicht (Fig. 25).

ccm Alkohol	Gleichgewichtsdrucke		Oberflächenspannungen		Mittelwerte
0	134·90	123·61	2·905	2·900	2·902
3	134·28	122·85	2·889	2·882	2·886
6	132·31	121·10	2·849	2·839	2·844
9	130·00	119·18	2·799	2·795	2·797
12	126·63	115·33	2·724	2·704	2·714
19	122·47	112·48	2·638	2·638	2·638

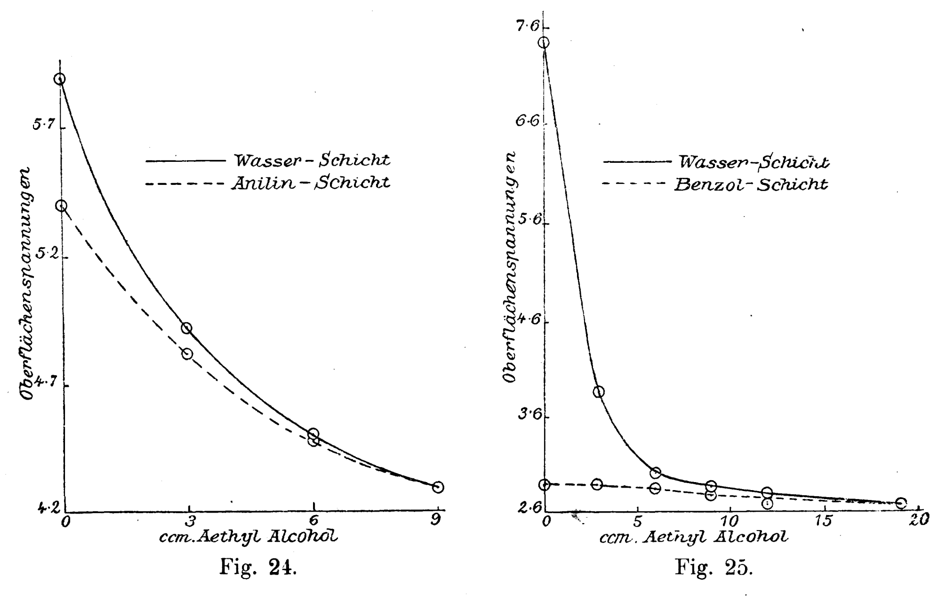


Fig. 24. Fig. 25.

Ein ternäres Gemisch, das drei Schichten giebt, ist noch nicht aufgefunden worden.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde:

1. eine bequeme Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ausgearbeitet und
2. die Oberflächenspannung verschiedener Lösungen und Flüssigkeitsgemische mit Hilfe derselben bestimmt.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch bin ich den Herren Assistenten für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Leipzig, August 1901.

Über das Gesetz der Wirkung des Invertins.

Von

Victor Henri,

Assistent am physiologischen Laboratorium an der Sorbonne in Paris.

Die Gesetze, nach welchen die Reaktionen der ungeformten Fermente vor sich gehen, sind von mehreren Autoren (Duclaux, Tammann, O'Sullivan und Tompson) behandelt worden; diese Untersuchungen sind aber auf einer zu geringen Zahl von Versuchen begründet worden, es erschien daher als wünschenswert, diese für die Physiologie so wichtige Frage wieder in Angriff zu nehmen. In dieser ersten Mitteilung werden nur die Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung des Invertins auf den Rohrzucker behandelt.

Das Ferment wurde durch Mazeration der Hefe mit Chloroformwasser, Filtrieren, Ausfällen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum vorbereitet, es wurde als Pulver immer im Vakuum aufbewahrt. Für die Versuche wurde eine gewisse Quantität (etwa ein Dezigramm) dieses Pulvers mit etwas Wasser zu einem Brei zerrieben, dieser mit Wasser verdünnt (zu etwa 50 ccm) und diese Lösung acht- bis zehnmal durch gehärtete Filter filtriert, so dass eine homogene opalisierende Lösung erhalten wurde. Die Vorbereitung dieser Lösung fand immer am Vormittage statt, dann wurde sie in den Thermostat auf 25° gestellt und zu Versuchen erst am Nachmittage verwendet. Nur bei der Verwendung solcher Vorsichtsmassregeln kann man wirklich vergleichbare Versuche erhalten, wegen der grossen Trägheit in der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes der kolloidalen Lösungen.

Die gebrauchten Zuckerarten — Rohrzucker, Dextrose, Lävulose — (von Kahlbaum und Schuchardt bezogen) wurden auf ihre Reinheit geprüft; die Lösungen wurden gewöhnlich 24 Stunden vor den Versuchen vorbereitet und im Thermostaten bei 25° aufbewahrt, die Lösungen von Dextrose wurde ausserdem vorher auf 100° gebracht zur Vermeidung der Birotation.

Um die Bildung von Mikroben zu vermeiden, wurden alle diese Lösungen in einer Lösung von *NaFl* in Wasser (5 g pro Liter) gemacht. Eine Anzahl Kontrollversuche wurde ausserdem mit reinen Wasserlösungen angestellt; die Resultate sind in allen Fällen dieselben gewesen, da die Versuchsdauer gewöhnlich geringer als 24 Stunden war.

An einem Versuchstage wurden immer mehrere Versuche mit derselben Fermentlösung angestellt, damit man nur Versuche eines und desselben Tages zu vergleichen habe.

Die Temperatur war in allen Versuchen (ausser denjenigen vom Juli) 25°. Die Messungen wurden mit dem Polarimeter gemacht; die Genauigkeit der Winkelmessungen betrug 2 bis 3 Minuten; die Zeiten wurden mit der Genauigkeit von einer Minute gemessen.

Es wird von den meisten Autoren angenommen, dass der Verlauf der Fermentreaktionen durch eine logarithmische Kurve dargestellt werden kann; die Geschwindigkeit erhält daher den Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x), \qquad (1)$$

wo a die Anfangskonzentration, x die zur Zeit t umgesetzte Rohrzuckermenge, dx die im Intervall dt invertierte Menge bedeuten.

Die Konstante k, deren Ausdruck:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad (2)$$

ist, ist aber bei den Fermentreaktionen nicht, wie bei den monomolekularen Reaktionen, von a unabhängig; nach Duclaux soll k der Konzentration a umgekehrt proportional sein.

Duclaux hat auch versucht, eine theoretische Ableitung dieses Gesetzes zu erhalten; er nimmt erstens an, dass die Wirkung des Ferments auf den Rohrzucker proportional der Zeitdauer und unabhängig von der Konzentration der Lösung ist, so dass sie den Verlauf einer geraden Linie besitzt; zweitens aber nimmt er an, dass die Produkte der Reaktion, also der Invertzucker, einen hemmenden Einfluss auf die Reaktion ausübt, und diese hemmende Wirkung soll proportional dem Verhältnis der Menge des gebildeten Invertzuckers zur Anfangsquantität des Rohrzuckers sein. So bekommt man für die Geschwindigkeit der Reaktion den Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = m - m \cdot \frac{x}{a},$$

wo m eine von a unabhängige Konstante ist. Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$\frac{m}{a} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Es ist, wie man sieht, der Ausdruck (2), in welchem die Konstante k durch das Verhältnis $\frac{m}{a}$ ersetzt ist.

Die Prüfung dieses Gesetzes wurde aber nur nach Versuchen von O'Sullivan und Tompson vorgenommen, und zwar von diesen Autoren selbst nur nach der graphischen Methode, indem die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeiten mit der theoretischen logarithmischen Kurve verglichen wurden, wobei sich ein annäherndes Zusammentreffen ergab. Die Konstanten wurden nicht ausgerechnet, die Autoren bemerken nur, dass die Abweichung zwischen der theoretischen und der experimentellen Kurve immer in derselben Richtung stattfindet, dass nämlich die experimentelle Kurve etwas schneller steigt, als die theoretische[1]).

Ich habe daher eine nähere Prüfung des Gesetzes vorgenommen, und zwar bestimmte ich die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen an Rohrzucker, bei Lösungen, die in verschiedenen Proportionen Rohrzucker und Invertzucker enthielten, und drittens, indem ich zu verschiedenen Momenten einer Reaktion neue Mengen Rohrzucker oder Invertzucker hinzufügte und den Verlauf der Reaktion weiter verfolgte. Über die Resultate dieser Versuche soll jetzt berichtet werden.

Schon die ersten von mir angestellten Versuchsreihen ergaben keine befriedigenden Konstanten; die genauere Wiederholung der Versuche mit allen möglichen Vorsichtsmassregeln zeigte, dass stets die nach der logarithmischen Formel (2) berechneten Konstanten k einen ganz regelmässigen „Gang" besitzen, dass sie nämlich vom Anfange der Reaktionen bis zur Zersetzung von etwa 90—95 % kontinuierlich wachsen. Die Reaktion verläuft daher schneller als die logarithmische Kurve. Das regelmässige Wachstum von k ersieht man deutlich aus den folgenden Tabellen.

Es fragte sich nun zunächst, ob dieses erste Resultat nicht von irgend welchen zufälligen Versuchsfehlern abhängt; diese Vermutung glaube ich aus folgenden Gründen abweisen zu können:

1. Versuche, welche mit drei verschiedenen Präparaten von Ferment gemacht wurden, ergaben ganz gleiche Resultate.

2. Unter gleichen Bedingungen gemachte Versuche über Inversion durch Salzsäure ergaben befriedigende Konstanten; es sei hier ein Beispiel der Inversion durch 0·4-norm. HCl gegeben:

Zeit	Invertierter Anteil	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
91 Min.	22·0 %	0·00118
226	48·9	0·00129
288	57·1	0·00128

[1]) O'Sullivan und Tompson, Journ. Chem. Soc. **57**, 846 (1890).

Zeit	Invertierter Anteil	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
385	67·5	0·00127
506	77·4	0·00128
556	80·6	0·00128
866	92·3	0·00129
1545	98·6	0·00120

3. Die Werte von k, berechnet für die Versuchsreihe, welche von Tammann und von O'Sullivan und Tompson publiziert sind, zeigen denselben regelmässigen „Gang", wie in unseren Versuchen. Es seien hier die Resultate zweier Reihen gegeben (die Bedeutung der Grösse $2k_1$ wird weiter unten erklärt).

Versuche von Tammann (Diese Zeitschr. **16,** 312. 1892).

Zeit	Invertierte Proportion	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
14 Min.	5·4 %	0·00172	0·00335
35	17·0	0·00231	0·00424
58	29·0	0·00247	0·00437
83	40·5	0·00271	0·00449
100	48·1	0·00285	0·00455
129	59·0	0·00300	0·00456
160	68·0	0·00309	0·00450
202	76·7	0·00313	0·00435

Versuche von O'Sullivan und Tompson
(Journ. Chem. Soc. 1890, 844).

Zeit	Invertierte Proportion	k	$2k_1$
5 Min.	3·1 %	0·00274	0·00539
15	9·8	0·00299	0·00569
30	19·2	0·00309	0·00563
57	33·6	0·00312	0·00533
90	45·8	0·00296	0·00477
120	58·5	0·00318	0·00485
150	67·4	0·00324	0·00474
182	74·5	0·00326	0·00460
210	79·8	0·00331	0·00452
240	84·4	0·00336	0·00447

Da also dieses Wachstum von k als allgemein zu sein schien, so handelte es sich darum, jenes Gesetz aufzusuchen, welches den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit am besten darstellte.

Ich bediente mich dazu der Methode, welche von Prof. Ostwald angegeben ist (Lehrb. d. allgem. Chemie **2,** 2. 265). In der Gleichung (1) ersetzen wir k durch $k_1\left(1 + \varepsilon \cdot \frac{x}{a}\right)$, wir erhalten folgenden Aus-

druck:
$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \varepsilon \frac{x}{a}\right)(a - x). \tag{3}$$

Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$\frac{1}{k_1(1+\varepsilon)} \ln \frac{\left(1 + \varepsilon \frac{x}{a}\right) a}{a - x} = t,$$

also:
$$k_1(1+\varepsilon) = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{a}{a-x} + \ln\left(1 + \varepsilon \frac{x}{a}\right)\right]. \tag{4}$$

Der Ausdruck enthielt daher zwei Konstanten k_1 und ε, deren quantitative Bestimmung vorgenommen wurde.

Nun ergab aber die Berechnung von ε für mehrere Versuchsreihen sehr nahe an Eins stehende Werte, die etwa so ausfielen: 1·02; 1·04; 0·98; 1·05 u. s. w. Es war daher natürlich in den oberen Gleichungen ε durch Eins zu ersetzen, die Geschwindigkeit ist also gleich:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{x}{a}\right)(a - x), \tag{5}$$

und die neue Konstante k_1 wird gegeben durch die Formel:

$$2k_1 = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{a}{a-x} + \ln\left(1 + \frac{x}{a}\right)\right], \tag{6}$$

oder noch anders geschrieben:

$$2k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a+x}{a-x}. \tag{7}$$

Diese Formel stellt in sehr befriedigender Weise den Verlauf der Inversion von Rohrzucker durch das Ferment dar; in allen denjenigen Fällen, in denen zu Anfang reine Rohrzuckerlösungen gebraucht wurden, ist zur Berechnung der Konstante $2k_1$ die Formel (7) angewandt worden. In den Versuchen aber, in welchen das Ferment einer Mischung von a Mol Rohrzucker $+ x_1$ Mol Invertzucker (d. h. x_1 Mol Dextrose $+ x_1$ Mol Lävulose) hinzugesetzt wurde, war die Rechnung auf folgende Weise geführt. Es sei $a_1 = a + x_1$; man kann die Reaktion so auffassen, als ob im Momente der Hinzufügung des Ferments von a_1 Mol Rohrzucker x_1 Mol schon invertiert sind; es ist dann:

$$2k_1 = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{a_1 + x_1 + x}{a_1 - x_1 - x} - \ln \frac{a_1 + x_1}{a_1 - x_1}\right],$$

wo t die Zeit vom Momente der Mischung der Lösung mit dem Fermente bis zur Zersetzung von x Mol Rohrzucker bedeutet; wenn man nun a_1 durch $a + x_1$ ersetzt, so bekommt man den Ausdruck für $2k_1$:

$$2k_1 = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{a + 2x_1 + x}{a - x} - \ln \frac{a + 2x_1}{a}\right]. \tag{8}$$

Die Werte von $2k_1$, welche auf diese Weise berechnet sind, müssen dann mit denjenigen verglichen werden, die bei den Versuchen mit einer Anfangskonzentration a_1 an Rohrzucker erhalten werden. Es fragt sich nämlich, ob die Diastase nicht während des Versuchs sich ändert, d. h. ob eine Lösung von Ferment, deren eine Hälfte mit einer Lösung von a_1 Mol Rohrzucker gemischt wird, deren andere Hälfte aber in einer Lösung von a Mol Rohrzucker $+ x_1$ Mol Invertzucker gebracht wird, im ersten Falle, nachdem x_1 Mol Rohrzucker invertiert werden ebenso wirksam sein wird, wie im zweiten Falle vom Anfange an. Von vornherein kann man auf diese Frage weder bejahend, noch verneinend antworten; es wird nämlich von den meisten Autoren angenommen, dass die Fermente sehr leicht zerstörbar sind, dass man also immer erwarten kann, es habe ein Ferment nach mehreren Stunden viel an seiner Wirkung verloren u. s. w. Die Beantwortung dieser Frage erschien mir von Wichtigkeit zu sein, denn im Falle die Antwort bejahend lauten würde, konnte man sicher sein, dass das oben angegebene Gesetz nur die Wirkung des Ferments auf den Rohrzucker und den Einfluss des Mediums auf die Reaktion darstellt.

Ich gebe jetzt eine Anzahl numerischer Resultate; die Tabellen enthalten die Zeiten t, die invertierten Proportionen, also $\frac{x}{a}$, die Werte von $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ und von $2k_1 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a+x}{a-x}$.

11. Januar 1901.

2 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
	I. 0·5-norm. Rohrzucker.		
32 Min.	0·012	0·000164	0·00032
75	0·037	0·000218	0·00043
186	0·103	0·000254	0·00048
499	0·228	0·000281	0·00050
505	0·292	0·000297	0·00051
557	0·322	0·000303	0·00051
1120	0·589	0·000345	0·00052
1172	0·611	0·000350	0·00052
	II. 0·5-norm. Rohrzucker (wie I).		
69 Min.	0·042	0·000270	0·00053
183	0·112	0·000281	0·00053
392	0·240	0·000304	0·00053
504	0·305	0·000314	0·00054
1136	0·630	0·000380	0·00056

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
	III. 0·3-norm. Rohrzucker + 0·2-norm. Invertzucker.		
77 Min.	0·054	0·000313	0·00044
187	0·137	0·000342	0·00047
498	0·311	0·000406	0·00054
566	0·383	0·000412	0·00054
1128	0·678	0·000450	0·00054
	IV. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.		
71 Min.	0·057	0·000359	0·00044
183	0·157	0·000405	0·00050
393	0·355	0·000434	0·00052
502	0·428	0·000483	0·00057
1128	0·719	0·000489	0·00055
	V. 0·3-norm. Rohrzucker.		
77 Min.	0·051	0·000295	0·00058
187	0·153	0·000385	0·00072
498	0·349	0·000418	0·00074
506	0·430	0·000482	0·00078
557	0·463	0·000485	0·00078
1126	0·801	0·000627	0·00085
	VI. 0·2-norm. Rohrzucker.		
71 Min.	0·080	0·000510	0·00098
182	0·230	0·000624	0·00111
393	0·501	0·000768	0·00112
502	0·614	0·000824	0·00113
1126	0·918	0·000965	0·00122
	VII. 0·1-norm. Rohrzucker + 0·1-norm. Invertzucker.		
69 Min.	0·132	0·000891	0·00116
183	0·337	0·000975	0·00123
393	0·618	0·001062	0·00127
502	0·720	0·001101	0·00129
1131	0·919	0·000965	0·00107
	VIII. 0·1-norm. Rohrzucker.		
70 Min.	0·148	0·000994	0·00185
183	0·418	0·001284	0·00211
393	0·738	0·001735	0·00233
504	0·818	0·001468	0·00199
1135	0·965	0·001283	0·00154

18. Januar 1901.

2 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
	I. 0·3-norm. Rohrzucker.		
66 Min.	0·029	0·000194	0·00037
152	0·064	0·000189	0·00037



t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
262 Min.	0·108	0·000189	0·00036
455	0·199	0·000212	0·00038
576	0·245	0·000212	0·00038
1164	0·437	0·000214	0·00035
	II. 0·2-norm. Rohrzucker.		
29 Min.	0·010	0·000150	0·00030
65	0·033	0·000224	0·00044
152	0·085	0·000254	0·00048
262	0·154	0·000277	0·00051
455	0·276	0·000308	0·00053
576	0·340	0·000313	0·00053
1165	0·569	0·000314	0·00048
	III. 0·1-norm. Rohrzucker.		
148 Min.	0·190	0·000618	0·00113
258	0·320	0·000649	0·00111
452	0·538	0·000742	0·00115
574	0·625	0·001000	0·00111
1164	0·879	0·000788	0·00103
	IV. 0·05-norm. Rohrzucker.		
153 Min.	0·319	0·001098	0·00190
257	0·500	0·001171	0·00185
451	0·766	0·001398	0·00194
573	0·840	0·001389	0·00185
1164	0·984	0·001543	0·00180
	V. 0·3-norm. Rohrzucker + 0·2-norm. Invertzucker.		
65 Min.	0·017	0·000115	0·00016
151	0·048	0·000141	0·00020
261	0·079	0·000137	0·00019
454	0·145	0·000150	0·00020
577	0·184	0·000153	0·00021
1165	0·330	0·000149	0·00020
	VI. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.		
65 Min.	0·018	0·000121	0·00015
151	0·045	0·000132	0·00016
261	0·082	0·000142	0·00017
454	0·153	0·000159	0·00019
576	0·200	0·000168	0·00020
1166	0·358	0·000165	0·00019
	VII. 0·1-norm. Rohrzucker + 0·4-norm. Invertzucker.		
147 Min.	0·037	0·000111	0·00012
257	0·067	0·000117	0·00013

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
451	0·155	0·000162	0·00017
573	0·211	0·000180	0·00019
1163	0·387	0·000183	0·00019

25. Januar 1901.

2 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

I. 0·5-norm. Rohrzucker.

21 Min.	0·012	0·000250	0·00050
99	0·065	0·000295	0·00057
215	0·141	0·000307	0·00057
299	0·199	0·000322	0·00058
457	0·302	0·000342	0·00059
585	0·372	0·000345	0·00058
1200	0·659	0·000389	0·00057

II. 0·2-orm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.

99 Min.	0·072	0·000327	0·00040
215	0·160	0·000352	0·00043
299	0·224	0·000368	0·00044
459	0·340	0·000393	0·00047
586	0·417	0·000400	0·00047
1203	0·672	0·000402	0·00046

III. 0·4-norm. Rohrzucker.

98 Min.	0·088	0·000408	0·00077
213	0·189	0·000427	0·00078
297	0·267	0·000454	0·00079
460	0·401	0·000484	0·00080
585	0·490	0·000500	0·00079
1204	0·782	0·000549	0·00075

IV. 0·2-norm. Rohrzucker.

99 Min.	0·138	0·000651	0·00121
216	0·301	0·000720	0·00125
299	0·407	0·000759	0·00125
459	0·594	0·000853	0·00129
586	0·700	0·000892	0·00128
1200	0·927	0·000947	0·00118

V. 0·1-norm. Rohrzucker.

99 Min.	0·264	0·001344	0·00236
215	0·547	0·001600	0·00248
299	0·698	0·001739	0·00250
460	0·859	0·001849	0·00243
586	0·926	0·001930	0·00241

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
	VI. 0·05-norm. Rohrzucker.		
98 Min.	0·436	0·002538	0·00411
213	0·744	0·002778	0·00393
297	0·852	0·002794	0·00368
459	0·934	0·002572	0·00319

25. Januar 1901.

4 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
	VII. 0·5-norm. Rohrzucker.		
83 Min.	0·095	0·000522	0·00100
198	0·230	0·000573	0·00102
283	0·331	0·000617	0·00105
444	0·495	0·000668	0·00106
570	0·594	0·000687	0·00104
1189	0·869	0·000742	0·00097
	VIII. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.		
83 Min.	0·130	0·000729	0·00094
199	0·287	0·000753	0·00091
288	0·396	0·000760	0·00090
445	0·561	0·000803	0·00093
570	0·666	0·000919	0·00104
	IX. 0·2-norm. Rohrzucker.		
82 Min.	0·233	0·001405	0·00251
198	0·529	0·001651	0·00257
286	0·691	0·001783	0·00257
444	0·867	0·001973	0·00257
569	0·933	0·002063	0·00256
	X. 0·1-norm. Rohrzucker.		
83 Min.	0·441	0·004007	0·00592
200	0·821	0·003736	0·00554
289	0·911	0·003635	0·00457

2. Februar 1901.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
	I. 0·5-norm. Rohrzucker + 2 ccm Fermentlösung.		
44 Min.	0·012	0·000119	0·00023
98	0·026	0·000117	0·00023
197	0·051	0·000115	0·00022
346	0·084	0·000110	0·00021
519	0·140	0·000126	0·00023
726	0·160	0·000104	0·00020
1382	0·269	0·000098	0·00018
2006	0·357	0·000096	0·00016

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
	II. 0·5-norm. Rohrzucker + 4 ccm Fermentlösung.		
91 Min.	0·036	0·000175	0·00034
190	0·076	0·000181	0·00035
353	0·135	0·000178	0·00034
511	0·193	0·000182	0·00033
720	0·265	0·000186	0·00033
1377	0·455	0·000191	0·00031
1994	0·594	0·000196	0·00030
	III. 0·5-norm. Rohrzucker + 6 ccm Fermentlösung.		
81 Min.	0·059	0·000326	0·00064
180	0·098	0·000249	0·00047
344	0·186	0·000260	0·00048
502	0·267	0·000269	0·00047
710	0·359	0·000272	0·00046
1369	0·604	0·000294	0·00044
1979	0·756	0·000310	0·00043
	IV. 0·5-norm. Rohrzucker + 6 ccm Fermentlösung (wie III).		
66 Min.	0·038	0·000255	0·00050
177	0·097	0·000265	0·00050
330	0·186	0·000271	0·00050
487	0·267	0·000277	0·00049
698	0·372	0·000290	0·00049
1358	0·628	0·000317	0·00047
1959	0·777	0·000333	0·00046
	V. 0·2-norm. Rohrzucker + 2 ccm Fermentlösung.		
97 Min.	0·039	0·000178	0·00035
196	0·080	0·000185	0·00035
347	0·145	0·000196	0·00036
518	0·214	0·000202	0·00036
725	0·293	0·000208	0·00036
1382	0·533	0·000239	0·00037
	VI. 0·2-norm. Rohrzucker + 4 ccm Fermentlösung.		
89	0·078	0·000396	0·00076
188	0·164	0·000414	0·00076
353	0·304	0·000446	0·00077
511	0·481 (?)	0·000557	0·00089 (?)
719	0·563	0·000500	0·00077
1377	0·844	0·000586	0·00078
	VII. 0·2-norm. Rohrzucker + 6 ccm Fermentlösung.		
81	0·101	0·000571	0·00109
181	0·230	0·000627	0·00113

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
344 Min.	0·427	0·000703	0·00118
502	0·577	0·000746	0·00114
709	0·735	0·000813	0·00115
1369	0·938	0·000882	0·00110
VIII. 0·2-norm. Rohrzucker + 6 ccm Fermentlösung (wie VII).			
66 Min.	0·084	0·000577	0·00111
168	0·220	0·000642	0·00115
334	0·426	0·000722	0·00118
488	0·581	0·000774	0·00117
696	0·746	0·000855	0·00120
1356	0·952	0·000973	0·00118
IX. 0·1-norm. Rohrzucker + 2 ccm Fermentlösung.			
98 Min.	0·087	0·000403	0·00076
197	0·166	0·000400	0·00073
348	0·288	0·000424	0·00074
519	0·411	0·000443	0·00073
727	0·548	0·000474	0·00072
1383	0·795	0·000483	0·00066
X. 0·1-norm. Rohrzucker + 4 ccm Fermentlösung.			
89 Min.	0·151	0·000799	0·00148
188	0·313	0·000867	0·00149
352	0·540	0·000958	0·00149
510	0·700	0·001025	0·00148
718	0·818	0·001031	0·00139
XI. 0·1-norm. Rohrzucker + 6 ccm Fermentlösung.			
80 Min.	0·206	0·001252	0·00227
181	0·440	0·001391	0·00227
344	0·715	0·001585	0·00227
501	0·846	0·001622	0·00215
710	0·903	0·001427	0·00182

XII. 0·1-norm. Rohrzucker + 4 ccm Fermentlösung.

Dieser Versuch ist 350 Minuten nach dem Versuch X angefangen worden; während dieser Zeit ist die Fermentlösung im Thermostaten bei 25° geblieben.

73 Min.	0·114	0·000720	0·00136
206	0·363	0·000951	0·00155
412	0·633	0·001057	0·00157

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
		25. Februar 1901.	
		4 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.	
		I. 1-norm. Rohrzucker.	
108 Min.	0·122	0·000523	0·00098
176	0·199	0·000548	0·00099
304	0·334	0·000581	0·00099
361	0·389	0·000593	0·00098
506	0·511	0·000614	0·00097
625	0·594	0·000626	0·00095
1304	0·854	0·000641	0·00085
		II. 0·5-norm. Rohrzucker + 0·5-norm. Invertzucker.	
109 Min.	0·161	0·000699	0·00091
177	0·256	0·000726	0·00091
304	0·412	0·000759	0·00094
361	0·472	0·000768	0·00095
506	0·604	0·000795	0·00095
625	0·682	0·000796	0·00094
		III. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·8-norm. Invertzucker.	
40 Min.	0·075	0·000846	0·00094
117	0·211	0·000880	0·00096
231	0·378	0·000893	0·00096
303	0·480	0·000937	0·00100
490	0·658	0·000951	0·00101
596	0·720	0·000928	0·00098
		IV. 0·5-norm. Rohrzucker + 0·4-norm. Invertzucker.	
109 Min.	0·184	0·000810	0·00109
177	0·291	0·000844	0·00110
305	0·467	0·000896	0·00113
506	0·666	0·000941	0·00114
625	0·746	0·000952	0·00111
		V. 0·8-norm Rohrzucker.	
108 Min.	0·168	0·000740	0·00136
177	0·272	0·000779	0·00137
304	0·443	0·000836	0·00136
361	0·511	0·000861	0·00135
506	0·650	0·000901	0·00133
625	0·736	0·000925	0·00131
		VI. 0·5-norm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.	
112 Min.	0·220	0·000963	0·00132
181	0·338	0·000990	0·00133
309	0·524	0·001043	0·00135



t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
368	0·593	0·001061	0·00135
510	0·726	0·001102	0·00134
629	0·804	0·001125	0·00128
	VII. 0·5-norm. Rohrzucker + 0·2-norm. Invertzucker.		
113 Min.	0·248	0·001095	0·00160
181	0·381	0·001151	0·00161
310	0·589	0·001246	0·00164
511	0·791	0·001330	0·00164
630	0·857	0·001341	0·00161
	VIII. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·5-norm. Invertzucker.		
40 Min.	0·115	0·001326	0·00153
117	0·331	0·001492	0·00169
231	0·569	0·001582	0·00175
304	0·671	0·001588	0·00174
490	0·834	0·001592	0·00171
595	0·887	0·001591	0·00169
	IX. 0·5-norm. Rohrzucker + 0·1-norm. Invertzucker.		
114 Min.	0·284	0·001273	0·00198
181	0·435	0·001370	0·00202
310	0·654	0·001487	0·00203
510	0·850	0·001616	0·00200
630	0·903	0·001608	0·00196
	X. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·4-norm. Invertzucker.		
40 Min.	0·139	0·001625	0·00192
116	0·390	0·001851	0·00213
230	0·648	0·001972	0·00220
303	0·756	0·002022	0·00222
488	0·901	0·002058	0·00220
	XI. 0·5-norm. Rohrzucker.		
26 Min.	0·061	0·001051	0·00204
115	0·316	0·001434	0·00247
182	0·487	0·001592	0·00253
311	0·713	0·001743	0·00249
373	0·789	0·001812	0·00249
511	0·892	0·001892	0·00243
630	0·932	0·001853	0·00230
	XII. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·3-norm. Invertzucker.		
41 Min.	0·169	0·001961	0·00238
117	0·452	0·002232	0·00263
230	0·722	0·002417	0·00263
303	0·825	0·002498	0·00277
489	0·939	0·002484	0·00267

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
	XIII. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·2-norm. Invertzucker.		
44 Min.	0·216	0·002400	0·00309
121	0·530	0·002710	0·00330
234	0·780	0·002810	0·00324
307	0·864	0·002822	0·00318
	XIV. 0·2-norm. Rohrzucker + 0·1-norm. Invertzucker.		
45 Min.	0·256	0·002854	0·00402
122	0·610	0·003352	0·00430
235	0·854	0·003556	0·00422
308	0·918	0·003527	0·00406
	XV. 0·2-norm. Rohrzucker.		
46 Min.	0·331	0·003795	0·00649
122	0·761	0·005095	0·00710
236	0·951	0·005550	0·00677
	XVI. 0·05-norm. Rohrzucker + 0·1-norm. Invertzucker.		
36 Min.	0·417	0·006509	0·00747
84	0·767	0·007531	0·00835
	XVII. 0·05-norm. Rohrzucker + 0·05-norm. Invertzucker.		
36 Min.	0·484	0·007982	0·00978
84	0·823	0·020890	0·01020
	XVIII. 0·05-norm. Rohrzucker.		
36 Min.	0·601	0·011084	0·01676
84	0·901	0·011957	0·01528
	XIX. 0·05-norm. Rohrzucker + 0·5-norm. Invertzucker.		
36	0·134	0·001736	0·00178
85	0·311	0·001903	0·00198
267	0·760	0·002321	0·00238
490	0·919	0·002228	0·00226

15. Juli 1901.

2 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

Temperatur 30°.

	I. 2% Rohrzucker = 0·059-norm.		
46 Min.	0·224	0·002394	0·00430
95	0·461	0·002825	0·00455
171	0·743	0·003451	0·00486
254	0·889	0·003759	0·00484
377	0·933	0·003114	0·00390



t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{a+x}{a-x}$
	II. 2% Rohrzucker = 0·059-norm.		
46 Min.	0·232	0·002492	0·00444
94	0·455	0·002804	0·00453
170	0·719	0·003243	0·00430
254	0·864	0·003411	0·00480
376	0·942	0·003289	0·00406
	III. 5% Rohrzucker = 0·147-norm.		
46 Min.	0·163	0·001680	0·00308
93	0·319	0·001794	0·00308
170	0·541	0·001989	0·00309
253	0·710	0·002125	0·00304
375	0·856	0·002244	0·00296
	IV. 5% Rohrzucker = 0·147-norm.		
47 Min.	0·162	0·001632	0·00302
94	0·315	0·001748	0·00302
170	0·543	0·002000	0·00310
253	0·714	0·002149	0·00307
375	0·852	0·002213	0·00292
	V. 10% Rohrzucker = 0·254-norm.		
46 Min.	0·070	0·000685	0·00132
85	0·162	0·000903	0·00167
162	0·334	0·001090	0·00187
245	0·493	0·001204	0·00191
366	0·660	0·001280	0·00188
547	0·815	0·001340	0·00181
	VI. 10% Rohrzucker = 0·254-norm.		
48 Min.	0·099	0·000943	0·00180
158	0·336	0·001126	0·00191
242	0·492	0·001215	0·00193
361	0·661	0·001301	0·00191
542	0·814	0·001348	0·00182
	VII. 20% Rohrzucker = 0·508-norm.		
47 Min.	0·048	0·000454	0·00088
163	0·174	0·000509	0·00093
245	0·264	0·000543	0·00095
365	0·378	0·000565	0·00094
547	0·525	0·000591	0·00092
1171	0·807	0·000610	0·00083
	VIII. 20% Rohrzucker = 0·508-norm.		
47 Min.	0·048	0·000454	0·00089
163	0·180	0·000529	0·00097
246	0·272	0·000560	0·00098

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
365	0·391	0·000590	0·00098
548	0·543	0·000621	0·00096
1172	0·834	0·000665	0·00089
	IX. 30% Rohrzucker = 0·762-norm.		
47 Min.	0·030	0·000281	0·00055
158	0·113	0·000330	0·00056
241	0·172	0·000340	0·00062
361	0·254	0·000353	0·00062
543	0·365	0·000363	0·00061
1168	0·640	0·000380	0·00056
1545	0·747	0·000386	0·00054
	X. 40% Rohrzucker = 1·16-norm.		
47 Min.	0·021	0·000196	0·00039
158	0·075	0·000214	0·00041
241	0·117	0·000224	0·00042
362	0·173	0·000228	0·00042
543	0·254	0·000234	0·00041
1168	0·477	0·000241	0·00038
1545	0·581	0·000245	0·00037
1807	0·645	0·000249	0·00037
2645	0·794	0·000259	0·00036
	XI. 50% Rohrzucker = 1·41-norm.		
47 Min.	0·015	0·000140	0·00028
158	0·054	0·000153	0·00029
242	0·084	0·000157	0·00030
362	0·124	0·000159	0·00030
543	0·182	0·000161	0·00029
1169	0·354	0·000162	0·00027
1545	0·441	0·000163	0·00026
1807	0·487	0·000160	0·00026
2645	0·644	0·000170	0·00025

Die nähere Betrachtung der obigen Tabellen zeigt, dass die Werte von $2k_1$ eine befriedigende Konstanz besitzen. Dieselbe Konstanz ersehen wir auch in den Werten von $2k_1$ für die Versuche von Tammann (Tabelle oben). Dieses Gesetz erscheint am besten in den Fällen erfüllt zu sein, in welchen $2k_1$ zwischen 0·00400 und 0·00030 sich befindet; für schnellere oder langsamere Reaktionen erhält man schwankende Resultate. Gegen Ende der Reaktion sinkt gewöhnlich etwas der Wert von $2k_1$.

Wenn man nun die Resultate für Versuche, in denen das Ferment auf eine Mischung von a Mol Rohrzucker $+ x_1$ Mol Invertzucker wirkte,

mit denjenigen, in welchen es einer Lösung von $(a + x_1)$ Mol Rohrzucker beigemischt war, vergleicht, so ersieht man, dass die Werte von $2k_1$ sehr nahe aneinander liegen. In einigen Fällen ist wohl $2k_1$ bei der Wirkung auf das Gemisch von Rohrzucker und Invertzucker kleiner, als bei der Wirkung auf Rohrzucker allein, aber in den am sorgfältigsten durchgeführten Versuchsreihen (vom 25. Februar 1901) liegen die Unterschiede in den Grenzen der Versuchsfehler. Wir können daher in erster Annäherung annehmen, dass bei der Wirkung der Diastase auf den Rohrzucker, diese in jedem Moment der Reaktion von keinen anderen Bedingungen abhängt, als nur von der Konzentration der Lösung an Rohrzucker und an Invertzucker; dass also diese Diastase vorher mehrere Stunden lang wirksam gewesen ist, scheint ohne merkbaren Einfluss zu sein. Dieses Resultat zeigt, dass die Fermentlösungen viel beständiger sind, als man es gewöhnlich annimmt. Wir behaupten als gewiss dieses Resultat nur für die Temperatur von 25° und für eine Versuchsdauer, die nicht 24 Stunden übersteigt; es muss für andere Versuchsbedingungen auch geprüft werden.

Eine Bestätigung desselben Resultates haben wir auch in denjenigen Versuchen gefunden, in denen zu verschiedenen Momenten einer Reaktion neue Quantitäten Rohrzuckers oder Invertzuckers hinzugefügt wurden.

Es seien hier nur die Versuche vom 8. Februar 1901 mitgeteilt. Es wurden nach 100, 170 oder 420 Minuten 5 ccm einer konzentrierten Rohrzuckerlösung hinzugefügt, dadurch wurde der Titer der Lösung um 0·13-norm. an Rohrzucker erhöht. Die Reaktion wurde weiter verfolgt; die Berechnung der Konstanten wurde nach einer ähnlichen Formel wie (8) gemacht.

8. Februar 1901.

4 ccm Fermentlösung mit 50 ccm Zuckerlösung gemischt.

I. 0·5-norm. Rohrzucker.

t	$\frac{a}{x}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
26 Min.	0·056	0·000963	0·00187
88	0·199	0·001095	0·00199
166	0·373	0·001215	0·00204
258	0·539	0·001303	0·00203
321	0·637	0·001371	0·00204
416	0·749	0·001443	0·00202
493	0·811	0·001468	0·00199
559	0·851	0·001479	0·00196

II. 0·5-norm. Rohrzucker. Nach 420 Min. Hinzufügen von 0·13-norm. Rohrzucker.

26 Min.	0·052	0·000892	0·00179
87	0·190	0·001052	0·00192

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
166	0·357	0·001155	0·00195
257	0·522	0·001247	0·00196
321	0 620	0·001309	0·00196
416	0·734	0·001382	0·00196
Hinzufügen von Rohrzucker.			
493	0·656	0·000940	0·00149
558	0·718	0·000985	0·00154

III. 0·5-norm. Rohrzucker. Nach 170 Min. Hinzufügen von Rohrzucker.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
26 Min.	0·052	0·000892	0·00178
87	0·191	0·001058	0·00193
167	0·358	0·001152	0·00194
Hinzufügen von Rohrzucker.			
258	0·416	0·000905	0·00152
322	0·510	0·000962	0·00156
420	0·627	0·001020	0·00155
493	0·698	0·001055	0·00154
558	0·752	0·001085	0·00154

IV. 0·5-norm. Rohrzucker. Nach 90 Min. Hinzufügen von Rohrzucker.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
25 Min.	0·052	0·000928	0·00183
86	0 197	0·001108	0·00201
Hinzufügen von Rohrzucker.			
170	0·286	0·000816	0·00155
257	0·421	0·000923	0·00154
322	0·510	0·000962	0·00154
419	0·627	0·001022	0·00154
492	0·698	0·001057	0·00154
558	0·752	0·001085	0·00153

V. 0·2-norm. Rohrzucker.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
37 Min.	0·191	0·002488	0·00454
84	0·437	0·002970	0·00484
163	0·714	0·003335	0·00475
260	0·889	0·003672	0·00473
315	0·916	0·003605	0·00451
413	0·946	0·003069	0·00477

VI. 0·2-n. Rohrzucker. Nach 168 Min. Hinzufügen von 0·13-n. Rohrzucker.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$
37 Min.	0·195	0·002546	0·00464
84	0·437	0·002970	0·00484
164	0·735	0·003517	0·00498
Hinzufügen von Rohrzucker.			
262	0·674	0·001858	0·00320
315	0·770	0·002026	0·00323
413	0·882	0·002247	0·00319

t	$\frac{x}{a}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$
VII. 0·2-norm. Rohrzucker. Nach 88 Min. Hinzufügen von Rohrzucker.			
36	0·197	0·002644	0·00476
83	0·443	0·003062	0·00498
Hinzufügen von Rohrzucker.			
168	0·507	0·001828	0·00303
261	0·721	0·002124	0·00317
314	0·807	0·002275	0·00322
412	0·897	0·002395	0·00317
VIII. 0·1-n. Rohrzucker. Nach 181 Min. Hinzufügen von 0·13-n. Rohrzucker.			
129 Min.	0·268	0·004672	0·00823
105	0·810	0·006869	0·00932
176	0·975	0·009103	0·01074
Hinzufügen von Rohrzucker.			
223	0·575	0·001666	0·00444
292	0·770	0·002186	0·00454
IX. 0·1-n. Rohrzucker. Nach 108 Min. Hinzufügen von 0·13-n. Rohrzucker.			
29 Min.	0·270	0·004713	0·00829
105	0·811	0·006891	0·00935
Hinzufügen von Rohrzucker.			
181	0·617	0·002303	0·00421
224	0·737	0·002589	0·00432
292	0·867	0·003001	0·00450
X 0·1-norm Rohrzucker. Nach 33 Min. Hinzufügen von 0·13-n. Rohrzucker.			
29 Min.	0·287	0·005066	0·00884
Hinzufügen von Rohrzucker.			
108	0·498	0·002771	0·00457
182	0·736	0·003178	0·00430
224	0·821	0·003335	0·00458
293	0·910	0·003569	0·00459

Man ersieht aus den vorigen Tabellen, dass die Werte von $2k_1$ nach dem Hinzufügen von Rohrzucker in den verschiedenen Reihen einander gleich sind; es zeigt dies sehr deutlich, dass die Dauer der Wirkung der Diastase keinen merkbaren Einfluss auf deren Wirksamkeit ausübte.

Es ist von mehreren Autoren behauptet worden, dass der Reaktionsverlauf bei der Wirkung eines Ferments durch eine gerade Linie dargestellt werden kann, wenigstens bis zur Inversion von 20 % der Anfangsmenge des Rohrzuckers. Es erscheint daher von Interesse, das oben dargestellte Gesetz mit der geraden Linie zu vergleichen. Wir

geben in Minuten die Zeiten, nach welchen verschiedene Proportionen invertiert werden, erstens, wenn die Reaktion nach der logarithmischen Kurve $t = \frac{1}{k} \log \frac{a}{a-x}$, zweitens, wenn sie nach dem Gesetze $t = \frac{1}{2k_1} \log \frac{a+x}{a-x}$ und drittens, wenn sie nach einer geraden Linie vor sich geht.

$\frac{x}{a}$ wird	=	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
für $t = \frac{1}{k} \log \frac{a}{a-x}$	nach:	46	97	155	222	301	398	523	699	1000 Min.
für $t = \frac{1}{2k_1} \log \frac{a+x}{a-x}$	nach:	44	88	134	184	238	301	377	477	639 Min.
für eine Gerade		44	88	132	176	220	264	308	352	396 Min.

In diesen Berechnungen ist angenommen worden, dass $k = k_1 = 0{\cdot}001$ ist.

Diese Zahlen zeigen deutlich den Unterschied zwischen der logarithmischen Kurve und dem obigen Gesetze; sie zeigen auch, dass bis zur Inversion von 20 % die Kurve $t = \frac{1}{2k_1} \log \frac{a+x}{a-x}$ mit der geraden Linie bis zu einer Minute genau zusammenfällt; das Resultat der Autoren wird also vollständig bestätigt.

Die Betrachtung aller vorherigen Tabellen zeigt sehr deutlich, dass die Werte von $2k_1$ mit der Konzentration der Lösung an Rohrzucker sich ändern, und zwar ist diese Konstante um so grösser, je geringer die Konzentration ist. Es ist dies ein Resultat, welches den Hauptunterschied zwischen den monomolekularen Reaktionen und den Fermentreaktionen darstellt. Auf dieses Resultat hat zuerst Duclaux die Aufmerksamkeit gelenkt, er behauptete, dass bei der Wirkung von Diastasen in verschieden konzentrierten Lösungen in gleichen Zeiten gleiche absolute Quantitäten Substanz umgesetzt werden, bei der monomolekularen Reaktion werden dagegen in gleichen Zeiten gleiche Proportionen, also gleiche relative Mengen, verbraucht. Es scheint also, dass eine gegebene Quantität Diastase immer dieselbe Wirkung ausübt, unabhängig von dem, ob viel oder wenig umsetzbarer Substanz zugegen ist.

Sehen wir nun näher zu, ob die Konstante $2k_1$ wirklich umgekehrt proportional der Konzentration a ist. Die Zusammenstellung der Resultate, welche unten angegeben ist, zeigt keineswegs, dass das Produkt ak_1 konstant ist. Es scheint, dass für geringere Konzentrationen, unterhalb 0·15-norm., dieses Produkt mit wachsendem a steigt; für mittlere Konzentration, zwischen 0·15-norm. und 0·5-norm., ist dieses Produkt in der That konstant, für grössere Konzentrationen endlich sinkt es mit wachsendem a. Der Verlauf des Produktes ak_1 ist also

ein komplizierterer, und wir ersehen noch nicht, in welcher quantitativen Beziehung k_1 mit a steht. Es soll wahrscheinlich k_1 eine Funktion von a sein, die wenigstens aus zwei Gliedern besteht, bis jetzt habe ich aber keine befriedigende Formel gefunden.

11. Januar 1901:

Für a =	0·1-norm.	0·2-norm.	0·3-norm.	0·5-norm.
$2k_1$ =	210	112	74	53
$2k_1a$ =	21·0	22·4	22·2	26·5

18. Januar 1901:

a =	0·05-norm.	0·1-norm.	0·2-norm.	0·3-norm.
$2k_1$ =	187	111	51	37
$2k_1a$ =	9·3	11·1	10·2	11·1

25. Januar 1901:

a =	0·05-norm.	0·1-norm.	0·2-norm.	0·4-norm.	0·5-norm.
$2k_1$ =	373	244	124	78	58
$2k_1a$ =	18·6	24·4	24·8	31·2	29·0

25. Februar 1901:

a =	0·05-n.	0·1-n.	0·15-n.	0·2-n.	0·3-n.	0·4-n.	0·5-n.	0·6-n.	0·7-n.	0·8-n.	0·9-n.	1·n.
$2k_1$ =	1600	1000	800	690	420	324	248	200	162	135	112	98
$2k_1a$ =	80	100	120	138	126	129	124	120	113	108	101	98

15. Juli 1901:

a =	2%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
$2k_1$ =	442	305	187	95	58	40	28
$2k_1a$ =	884	1525	1870	1900	1740	1600	1400

Eine theoretische Erklärung des oben angegebenen Gesetzes, nach welchem das Invertin auf den Rohrzucker wirkt, werde ich nicht zu geben versuchen, da ich zuerst noch über Resultate der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen durch Invertin bei Gegenwart von Säuren, Alkalien, Salzen und verschiedenen Zuckerarten berichten werde. Ich teile jetzt nur als vorläufiges Resultat mit, dass der osmotische Druck der Lösung als einer der Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, zu sein scheint; dieses Resultat kann wohl mit dem kolloidalen Zustande der Diastasen, also eines zweiphasischen (fest + flüssig) Systems, in Beziehung gebracht werden.

Zusammenfassung.

1. Das von den meisten Autoren angenommene Gesetz, nach welchem die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen den Verlauf einer logarithmischen Kurve $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ besitzt, ist für die Wirkung des

Invertins auf den Rohrzucker nicht anwendbar. Die Reaktion verläuft schneller als die logarithmische Kurve.

2. Es wurde an einer grossen Anzahl von Reihen gezeigt, dass die Inversion des Rohrzuckers durch Invertin dem Gesetze $\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{x}{a}\right)(a - x)$ oder $2\,k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a + x}{a - x}$ folgt.

3. Durch Versuche, in denen die Diastase einer Mischung von Rohrzucker und Invertzucker hinzugefügt wurde, oder in denen zu verschiedenen Momenten der Reaktion neue Quantitäten Rohrzuckers oder Invertzuckers hinzugesetzt werden, wurde gezeigt, dass die Dauer der Wirkung der Diastase auf deren Wirksamkeit keinen merkbaren Einfluss ausübt, dass also in jedem Momente der Reaktion die Geschwindigkeit nur von der Konzentration an Rohrzucker und an Invertzucker abhängt.

4. Die Konstante k_1 ändert sich mit der Anfangskonzentration a, und zwar ist sie um so grösser, je kleiner a ist. Das Produkt $2\,k_1 a$ bleibt aber nicht konstant, wie nach der Annahme von Duclaux es sein dürfte; es wächst mit steigendem a für kleinere Konzentrationen (unterhalb 0·15-norm. Rohrzucker), dann bleibt es konstant für die mittleren Konzentrationen (zwischen 0·15-norm. und 0·5-norm.), und endlich sinkt es für weiter steigende Konzentration a.

Paris, September 1901.



Über lösende und dissociierende Eigenschaften des flüssigen Cyans und des flüssigen Cyanwasserstoffs[1].

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 1 Figur im Text.)

1. Flüssiges Cyan.

In einer Arbeit, welche im Jahre 1872 der Königlichen Gesellschaft in London vorgelegt worden ist, berichtet G. Gore[2] über Versuche, in flüssigem Cyan verschiedene organische und anorganische Körper aufzulösen. Auf Grund dieser Versuche kommt er zu dem Ergebnis, dass das flüssige Cyan bei 60° Fahrenheit ein äussert träger (inert) Körper ist und nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für andere Stoffe besitzt.

Da in der letzten Zeit die Frage nach dem Lösungsvermögen und der Ionisierungstendenz verschiedener Körper — insbesondere dank den Bemühungen der amerikanischen Forscher — wiederum in den Vordergrund getreten ist, da andererseits Versuche mit organischen Cyanderivaten für die letzteren eine bedeutende Ionisierungstendenz dargethan haben[3], so schien es nicht ohne Interesse zu sein, die Versuche von Gore über den Stammkörper dieser Klasse, das Cyan selbst, zu wiederholen und im modernen Sinne zu erweitern, besonders da von Gore nur wenige anorganische und salzartige Körper in dieser Beziehung untersucht worden sind.

Die neueren Forschungen über nichtwässerige Lösungen ergaben allgemein, dass gewisse Salzgruppen — wie z. B. Jodide und insbesondere die Jodide der organischen Radikale — die gemeinsame Eigenschaft besitzen, in vielen organischen Flüssigkeiten löslich zu sein. Auf solche Körper war also in erster Linie das Augenmerk zu richten.

---

[1] Vorgelegt der Russischen Physiko-chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 13. September 1901.

[2] Proc. Roy. Soc. **20**, 67 (1872).

[3] Privatmitteilung von Prof. Walden; vgl. auch Dutoit-Friedrich, Bull. Soc. Chim. **19**, 321 (1898).



Das Cyan wurde — wie gewöhnlich — aus trockenem Quecksilbercyanid im Verbrennungsrohr dargestellt, in U-Röhren durch Eis-Chlorcalciumgemisch verdichtet und daraus in schmale Röhrchen umdestilliert, wo es mit den zu prüfenden Stoffen zusammengebracht wurde. Es wurden insgesamt 54 Stoffe auf ihre Löslichkeit untersucht, von denen sich jedoch die meisten als unlöslich erwiesen.

Folgende Stoffe lösten sich nicht: KCl, $NaCl$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $SbCl_5$ (erstarrt zu einer festen Masse), NH_4Cl, $NH_3(C_6H_5)Cl$ (Gelbfärbung), $N(C_7H_7)H_3Cl$; KBr, $LiBr$, $CuBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, $MnBr_2$, NH_4Br, $N(C_6H_5)H_3Br$, $N(CH_3)_4Br$; KJ, NaJ, LiJ, RbJ, CuJ_2, HgJ_2, CdJ_2, SnJ_4, CoJ_2, AsJ_3, NH_4J, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$ (Schwärzung), $S(CH_3)_3J$; KCN (Schwärzung), $Hg(CN)_2$; $KCNS$, NH_4CNS; $N(C_6H_5)H_3NO_3$, Chininnitrat (Schwärzung); $[N(C_6H_5)H_3]_2SO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, Kaliumpikrat.

Als löslich erwiesen sich: $AsCl_3$, $SbCl_3$ (wenig löslich), $SnCl_4$; $AsBr_3$, $SnBr_4$; Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Tribromessigsäure; Chinolin (rötlich); Acetonitril; Toluol, Triphenylmethan, Benzil.

Es erübrigte nun noch, die Leitfähigkeit einiger löslicher Stoffe zu messen, um die Frage nach dem Dissociationsvermögen des flüssigen Cyans eindeutig zu entscheiden. Dass dieses nur unbedeutend sein kann, liess sich schon aus dem geringen Lösungsvermögen des Cyans mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, denn allgemein kann man sagen, dass nur solche Lösungsmittel bedeutende Lösewirkung auf Salze ausüben können, welche dieselben in ihre Ionen zu spalten fähig sind[1]), und umgekehrt.

Noch mehr wurde dieser Schluss durch die Leitfähigkeitsmessungen an reinem flüssigen Cyan bekräftigt. Trotzdem dieses keiner besonderen Reinigung unterworfen war, so war doch seine Leitfähigkeit so gering, dass der Schlitten der Messbrücke bei Einschaltung von 100000 Ohm bei ca. 0·5 cm ein Minimum aufzuweisen schien[2]). Jedoch war letzteres so undeutlich, dass man diesen Wert als höchst unsicher betrachten muss, und vorläufig wurde überhaupt darauf verzichtet, nach dieser Methode zu sicheren Werten zu gelangen. Jedenfalls ist also die Leitfähigkeit des flüssigen Cyans kleiner als $0{\cdot}7 \, . \, 10^{-8}$[3]). Dieses ist aber ein deutliches Anzeichen dafür, dass dem Lösungsmittel auch ein Dissociationsvermögen abgeht[4]).

---

[1]) Dieser Satz ist eine Erweiterung des Satzes von Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 457 (1899). [2]) Die Kapazität des Widerstandsgefässes betrug 0·1316. [3]) Bleckrode konnte beim Durchschicken eines Stromes von 40 Bunsenschen Elementen durch das flüssige Cyan keine Ablenkung der Galvanometernadel konstatieren. Phil. Mag. (5) **5**, 378 (1878). [4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 225 (1901).

Immerhin erschien es noch wünschenswert, diesen Schluss durch einige Leitfähigkeitsmessungen an Salzen — besonders an den leichtlöslichen — zu einem ganz sicheren zu gestalten.

Zunächst wurden einige unlösliche Salze im Widerstandsgefäss mit Cyan zusammengebracht und in den Zweig der Wheatstoneschen Brücke eingeschaltet, in der Erwartung, dass ihre spurenweise Löslichkeit vielleicht genügen würde, um eine Zunahme der Leitfähigkeit des Lösungsmittels erkennen zu lassen. Es wurden untersucht: KJ, NH_4J, KBr, KCN, $S(CH_3)_3J$, $N(CH_3)_4J$, $N(CH_3)_4Br$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_6H_5)H_3Cl$, $[N(C_6H_5)H_3]_2SO_4$, SnJ_4, CoJ_2, CuJ_2, $NiBr_2$, $N(C_7H_7)H_3Cl$, Kaliumpikrat, $SbCl_5$. Jedoch war in keinem Falle irgend eine messbare Zunahme der Leitfähigkeit zu konstatieren. Dann wurden noch einige lösliche dissociationsfähige Körper untersucht: Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Tribromessigsäure, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, Chinolin, Pyridin [1]). Auch diese Versuche führten zu einem negativen Ergebnis.

Zusammenfassend können wir also sagen: die vorliegende Untersuchung hat die Anschauung von Gore, wonach das Cyan ein höchst inaktiver (inert) Körper sein soll, vollauf bestätigt und dahin erweitert, dass es nicht nur Salze zu lösen nicht im stande ist, sondern auch dieselben nicht zu dissociieren vermag.

Hält man an der Hypothese von Dutoit und Aston [2]) fest, wonach das Ionisierungsvermögen nur den associierten Stoffen zukommen soll [3]), so könnte man in der Abwesenheit dieser Eigenschaft beim Cyan einen neuen Hinweis dafür erblicken, dass dem flüssigen Cyan nicht dieselbe polymere Formel wie dem dampfförmigen: $(CN)_2$, sondern eine einfache Formel: CN oder eine andere Konstitution zukommt, wofür auch manche andere Anzeichen, z. B. sein niedriger Siedepunkt [4]) u. s. w., gleichfalls zu sprechen scheinen. Es wäre demnach sehr wünschenswert, den Associationsfaktor dieses Stoffes zu kennen. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung wurde noch beabsichtigt, einige kryo- und ebullioskopische Versuche mit diesem Lösungsmittel auszuführen, um seine Schmelz- und Verdampfungswärme zu bestimmen: jedoch musste die Ausführung dieses Planes wegen der notwendigen Beschaffung besonderer für den vorliegenden Zweck geeigneter Apparate aufgeschoben werden.

---

[1]) Diese Stoffe leiten im flüssigen SO_2: P. Walden und M. Centnerszwer, Bull. Acad. Pétersbourg (5) **15**, 74 (Juni 1901).

[2]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).

[3]) Vergl. jedoch die Bedenken von Walden und Centnerszwer, Loc. cit.

[4]) Während die Halogene höher sieden als die Halogenwasserstoffsäuren, liegt der Siedepunkt des Cyans niedriger als derjenige des Cyanwasserstoffs.

II. Flüssiger Cyanwasserstoff.

Nachdem die Frage nach dem Dissociationsvermögen des flüssigen Cyans im verneinenden Sinne entschieden war, machte mich Professor Walden darauf aufmerksam, dass es der Mühe wert wäre, das einfachste Homologe der Nitrilreihe, das Wasserstoffnitril, in Bezug auf diese Eigenschaft zu untersuchen, und zwar aus folgenden Gründen:

1. da den Nitrilen [$CN_3(CN)$, $C_2H_5(CN)$ u. s. w.] eine sehr grosse Ionisierungskraft für binäre, ternäre u. s. w. Elektrolyte zukommt;

2. da in den Reihen $H(OH)$, $CH_3(OH)$, $C_2H_5(OH)$, ... oder $H(NH_2)$, $CH_3(NH_2)$, $C_2H_5(NH_2)$ ... dem ersten Glied das ausgeprägteste Ionisierungsvermögen anhaftet, so sollte

3. dem Solvens $H(CN)$ die für die Nitrile so charakteristische dissociierende Kraft in einem besonderen Grade zukommen.

Es schien dieses um so mehr lohnenswert, als die vor kurzem veröffentlichten Versuche von Schlundt[1]) diesem Körper eine Dielektrizitätskonstante von 95 zuschreiben, — einen Wert, der den für Wasser gefundenen bedeutend überschreitet und nur von der Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds überschritten wird. In der That ergaben die ersten qualitativen Lösungsversuche, dass der flüssige Cyanwasserstoff die mannigfachsten Salze reichlich aufzulösen im stande ist, insbesondere diejenigen, welche im flüssigen Schwefeldioxyd sich als löslich erwiesen hatten[2]). So wurde denn auch sofort zur Ausführung systematischer Versuche über dieses Thema geschritten.

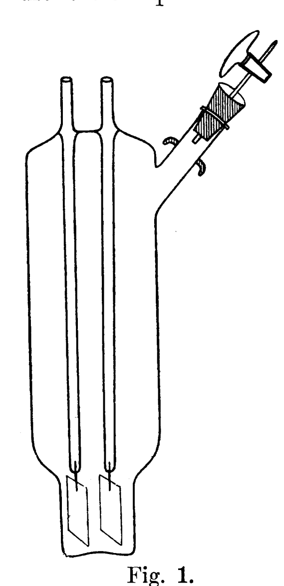


Fig. 1.

Als Widerstandsgefäss wurde der von Prof. Walden und dem Verfasser konstruierte Apparat für Leitfähigkeitsmessungen an flüchtigen Substanzen (s. Fig. 1) angewandt. Die Verdünnungen wurden nach der in den inzwischen veröffentlichten Versuchen mit Schwefeldioxyd[3]) beschriebenen und ziemlich gut bewährten „Ausgussmethode" ausgeführt. Ihr Prinzip beruht darauf, dass zunächst im Widerstandsgefäss selbst eine ziemlich konzentrierte (ca. $^1/_8$-normale) Lösung durch Zusammenbringen der genau abgewogenen Reagenzien vorbereitet und gemessen wurde. Es wird dann

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 165 (1901).

[2]) P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862. — Journal d. russ. Ges. **31**, 665 (1899). [3]) Loc. cit.

ein Teil dieser Lösung durch den am Tubus befindlichen Ausflusshahn herausgegossen und durch reines Lösungsmittel ersetzt; diese Manipulation wird so lange wiederholt, bis man zu den extremen Verdünnungen gelangt, wo die Bestimmungen beträchtlich ungenau werden.

Was zunächst die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels anbetrifft, so muss bemerkt werden, dass dieselbe ziemlich stark variierte. Die Umstände, welche derartige unregelmässige Veränderungen bewirken, konnte ich durch eine vorläufige Untersuchung nicht ergründen[1]). Die geringste Leitfähigkeit, welche an einem frisch über Phosphorpentoxyd destillierten Präparat konstatiert wurde, betrug:

$$l = 0.496 \times 10^{-5} \text{ reziproken S.E.}^{2)}$$

In anderen Fällen war sie grösser, wurde aber in jeder Versuchsreihe besonders bestimmt und findet sich in den weiter untenstehenden Tabellen[3]) angegeben.

Die Salze waren gereinigt und analysiert; Cyanwasserstoff wurde nach der Wöhlerschen Vorschrift[4]) aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure dargestellt, einmal über Chlorcalcium, dann noch einmal im Vakuum über Phosphorpentoxyd destilliert. Das aus den benutzten Lösungen abdestillierte Lösungsmittel konnte wiederum Anwendung finden.

In den Tabellen sind folgende Grössen angegeben:

m = die Menge des gelösten Salzes in g,
L = das Gewicht der Lösung in g,
l = die spezifische Leitfähigkeit der Lösung in reziproken S.E.,
l_{HCN} = die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels,
V = das Volum in Litern, in welchem 1 Mol des Salzes gelöst wurde[5]),
μ = die unkorrigierte molekulare Leitfähigkeit.

Vorversuch.

Kaliumjodid, $KJ = 166.00$.

$t = 0^\circ$ $l_{HCN} = 1.549 . 10^{-5}$

m	L	$l . 10^{-5}$	v	μ
0.1171	6.00	1923	11.95	230

[1]) Es wurde z. B. beobachtet, dass die Leitfähigkeit viel grösser war, wenn das Lösungsmittel direkt in das evakuierte Widerstandsgefäss hineindestilliert, als wenn es hineingegossen wurde.

[2]) Bleekrode giebt für Leitfähigkeit des Cyanwasserstoffs den Wert 90 in willkürlichen Einheiten an. Phil. Mag. (5) **5**, 378 (1878).

[3]) Die Leitfähigkeiten wurden in anbetracht der Unsicherheit über den Grund der Leitfähigkeit des Cyanwasserstoffs nicht korrigiert.

[4]) Lieb. Ann. **73**, 218 (1850).

[5]) Das spezifische Gewicht des Cyanwasserstoffs ist durch Extrapolation der Gay-Lussacschen Daten (Ann. Chim. Phys. **95**, 136. 1815) zu 0.7115 berechnet worden, unter Vorbehalt künftiger genauer Bestimmungen.

m	L	$l.10^{-5}$	v	μ

Versuchsreihe I.

Kaliumjodid, $KJ = 166{\cdot}00$.

$t = 0^{\circ}$ $l_{HCN} = 7{\cdot}739.10^{-5}$.

m	L	$l.10^{-5}$	v	μ
0·0975	7·84	1316	18·76	247
0·0975	12·36	885·7	29·57	262
0·04828	13·36	406·5	64·55	262
0·04828 [1])	13·36	397·3	64·55	256
0·02618	16·81	175·6	149·8	263
0·01391	18·18	89·15	304·9	272
0·007062	17·06	49·37	563·5	278
0·003200	16·38	15·50	1194	185 (?)

Versuchsreihe II.

Kaliumjodid, $KJ = 166{\cdot}0$.

$t = 0^{\circ}$ $l_{HCN} = 3{\cdot}321.10^{-5}$.

m	L	$l.10^{-5}$	v	μ
0·1147	12·33	1013	25·08	254
0·1147	20·96	618·4	42·64	264
0·06232	18·74	383·0	70·15	269
0·02255	18·45	145·8	190·9	278
0·01180	20·51	70·34	405·8	285
0·006483	19·42	41·74	698·7	292

Die Lösung war anfangs nahezu ganz farblos, nach längerem Stehen nahm sie jedoch einen blassgelben Ton an.

Versuchsreihe III.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J = 204{\cdot}00$.

$t = 0^{\circ}$ $l_{HCN} = 0{\cdot}544.10^{-5}$.

m	L	$l.10^{-5}$	v	μ
0·1209	11·00	1035	26·09	270
0·1209	21·46	553·7	50·90	282
0·1209 [1])	21·46	554·6	50·90	282
0·07525	22·88	332·7	87·16	290
0·04016	23·78	174·5	169·7	296
0·01959	24·94	82·85	365·0	302
0·006442	20·69	33·70	920·8	310

Versuchsreihe IV.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J = 204{\cdot}00$.

$t = 0^{\circ}$ $l_{HCN} = 0{\cdot}496.10^{-5}$.

m	L	$l.10^{-5}$	v	μ
0·1059	13·64	756·1	36·93	279
0·1059	20·42	516·8	55·27	286
0·05062	17·61	292·5	99·72	292
0·02246	13·85	167·4	176·8	296

[1]) Dieselbe Lösung am folgenden Tage.



In Bezug auf die Farbe gilt dasselbe wie bei KJ.

Interpoliert man diese Resultate graphisch auf die den üblichen runden Zahlen $v = 8, 16, 32$ u. s. w. entsprechenden Verdünnungen, so erhält man folgende Tabellen. Vergleichshalber sind die Leitfähigkeitswerte in wässerigen Lösungen bei 0° nebengesetzt.

Versuchsreihe V.

Kaliumjodid, KJ, bei 0°.

in flüssigem HCN				in H_2O[1]	
v	μ_1	μ_2	μ	v	μ
8	238	245	241		
16	245	252	248		
32	252	259	255	25·3	73·1
64	258	266	262	50·6	79·0
128	264	273	268	75·9	81·9
256	271	281	276		
512	277	288	282		
1024	284	295	289		

Versuchsreihe VI.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$, bei 0°.

	in flüssigem HCN			in H_2O
16	258	261	259	
32	273	276	274	70·9
64	284	287	285	74·4
128	293	295	294	78·5
256	301	299	300	79·9
512	307		307	
1024	311		311	

Es wäre voreilig, aus dem oben angeführten Zahlenmaterial weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen. So viel lässt sich jedoch ersehen, dass die Lösungen der untersuchten Salze in flüssigem Cyanwasserstoff ungefähr viermal besser leiten als die wässerigen Lösungen derselben Salze bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur. Ihr Leitvermögen ist nahezu von derselben Grösse wie die Leitfähigkeit der wässerigen Halogenwasserstoffsäuren bei 25°. Bemerkenswert ist auch die verhältnismässig geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung, welche auf eine ziemlich weitgehende Dissociation auch in konzentrierten Lösungen schliessen lässt. Diese Zunahme liesse sich noch verringern, wenn man die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels abziehen würde. Jedoch sind die unter l_{HCN} angegebenen Werte wahrscheinlich

[1]) P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

zu hoch — was den in den Elektroden ev. enthaltenen Verunreinigungen zuzuschreiben ist —; zieht man diese Werte ab, so kommt man in einigen Fällen zu dem Resultat, dass die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung sogar abnimmt, was von vornherein als unwahrscheinlich bezeichnet werden muss. Deshalb ist vorläufig von jeder Korrektur abgesehen worden.

Das Hauptergebnis dieser Messungen besteht darin, dass der flüssige Cyanwasserstoff in Bezug auf sein Dissociationsvermögen — insofern man von diesem als von einer Grösse überhaupt heute schon sprechen darf — dem Wasser nicht nachsteht, ja dasselbe vielleicht sogar übertrifft. Im Zusammenhang mit dem hohen Wert der Dielektrizitäskonstanten liefert das eine neue Bestätigung der Thomson-Nernstschen Regel von dem Parallelismus des Dissociationsvermögens mit der Dielektrizitätskonstanten.

Die vorliegenden Versuche sind während des Sommersemesters 1901 im physikalisch-chemischen Laboratorium des Rigaschen Polytechnikums ausgeführt worden; ich habe mich dabei der wertvollen Ratschläge des Leiters desselben, des Herrn Professor Walden zu erfreuen gehabt und ergreife hier gern die Gelegenheit, ihm dafür zu danken. Durch bauliche Schwierigkeiten bin ich leider gezwungen worden, die Versuche vorläufig zu unterbrechen. Da inzwischen die Ausführung ähnlicher Messungen von anderer Seite[1]) angekündigt wurde, so hielt ich es für angemessen, das vorläufige von mir in dieser Frage gesammelte Material hier mitzuteilen.

[1]) L. Kahlenberg, Journ. d. phys. Chemie **5**, 384 (1901).

Riga, 1./14. September 1901.

Versuche über die Berührungselektrizität.

Von

Osc. Knoblauch.

Die Frage nach dem Ursprunge und der Entstehungsweise der freien Elektrizitäten, die bei der Trennung zweier in Berührung befindlicher heterogener Körper zur Erscheinung kommen, ist endgültig immer noch nicht beantwortet worden. Es rührt dies hauptsächlich davon her, dass die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Körper von wesentlichem und vielfach unkontrollierbarem Einflusse auf das Vorzeichen der auftretenden elektrischen Ladungen ist[1]). Trotzdem erscheint es nicht ausgeschlossen, durch weitere Versuche einen Einblick in den Bildungsvorgang dieser Elektrizitätsmengen zu bekommen, wenn der Oberflächenzustand der betreffenden Körper möglichst genau bekannt oder wenigstens jeder Zeit leicht rekonstruierbar ist.

Unter diesem Gesichtspunkte sind die nachstehend mitgeteilten Beobachtungen angestellt worden. Es sind dabei unter genau definierbaren Umständen einige feste Körper in Plattenform (Platin, Paraffin, Glas, Schwefel) mit einer grösseren Anzahl anderer, pulverförmiger Körper durch Aufstreuen der letzteren in Berührung gebracht worden, und es wurde darauf das Vorzeichen der elektrischen Ladungen bestimmt, welche bei der nun folgenden Trennung hervortraten.

Bei der Auswahl der aufgestreuten Substanzen war das chemische Verhalten derselben massgebend; es wurden Säuren, Basen und Salze benutzt. Es liegt nämlich bereits von Davy [2]) die alte, aber anscheinend wenig beachtete Beobachtung vor, dass sich Kupfer, Zink und Zinn in Berührung mit trockener Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure oder Borsäure positiv, in Berührung mit trockenem Kalk, Strontian oder Magnesia negativ ladet[3]), dagegen bei Salzen nur eine geringe oder gar

---

[1]) Vergl. u. a. v. Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 344 (1879).

[2]) H. Davy, Philos. Trans. 1807, 1. — Gilberts Ann. **28**, 1 u. 161 (1808). — — Ostwalds Klassiker der exakten Wissensch. Nr. **45**, Leipzig 1893. — Vgl. auch W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 323ff. Leipzig 1896.

[3]) Herr Prof. Ostwald hatte die Liebenswürdigkeit, mich gesprächsweise auf diese Beobachtung aufmerksam zu machen.

keine Ladung annimmt. Es war somit von Interesse zu untersuchen, ob auch bei einem anderen Metalle (z. B. Platin) und ferner bei nichtleitenden Dielektrizis das Vorzeichen der erzeugten Kontaktelektrizität in einer Beziehung stände zu dem saueren oder basischen Charakter des benutzten Körpers.

Eine solche Beziehung lässt sich aus den erhaltenen Beobachtungsresultaten in der That erkennen. Es ergab sich, dass die chemisch wenig aktiven Substanzen Platin und Paraffin im allgemeinen durch Säuren positiv, durch Basen negativ, durch Salze bald positiv, bald negativ geladen werden. — Mit dieser Regel standen die weiteren Beobachtungen an Schwefel und Glas im Einklange. Bekanntlich bildet Schwefel bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser in geringer Menge Schwefelsäure, während auf Glas durch die Adsorption von Wasserdampf eine alkalisch reagierende Flüssigkeitsschicht entsteht[1]). Somit war nach den an Platin und Paraffin erhaltenen Resultaten zu erwarten, dass Schwefel die meisten ihn berührenden Körper positiv, Glas dagegen dieselben negativ laden werde. Diese Erwartung wurde in der That durch das Experiment bestätigt.

Die nachstehenden Mitteilungen enthalten im Abschnitt A. die Methode und die Resultate der Beobachtungen und im Abschnitte B. eine Anwendung der Theorie der elektrisch geladenen Ionen auf die Erscheinungen der Berührungselektrizität. Mit Hilfe dieser Theorie ist der Versuch gemacht worden, das hierfür vorliegende Beobachtungsmaterial zu deuten.

A. Methode und Resultate der Beobachtung.

Die Untersuchung der Elektrizität, die bei der Trennung zweier sich berührender, verschiedenartiger Körper frei wird, ist im folgenden auf feste Körper beschränkt worden. Es wurden Versuche mit Platten von Platin, Paraffin, Glas und Schwefel angestellt, auf welche die in der zweiten Vertikalreihe der Tabelle S. 230 angegebenen Substanzen in Form von kleinen Krystallen oder Pulvern aufgeschüttet wurden. In jedem einzelnen Falle wurde mittels eines Elektrometers das Vorzeichen der elektrischen Ladung bestimmt, welches die Platte nach dem Entfernen des aufgestreuten Körpers besass. Dieses Entfernen geschah durch Drehen der Platte um eine horizontale Axe, wobei der aufgeschüttete Körper durch sein Gewicht abfiel.

[1]) Vergl. u. a. Graham-Otto, Lehrbuch der anorg. Chemie (5. Aufl. 1889) 2^4, 191ff. u. 1467.; Wagenmann, Pogg. Ann. **24**, 601 (1832); ferner unten den Nachtrag S. 242—244.

Die benutzte Beobachtungsmethode war somit die folgende: Der angewandte plattenförmige Körper (z. B. ein Platinblech) war an einem Halter aus Messing befestigt, der mittels Paraffin isoliert um eine horizontale Axe gedreht werden konnte. Der Halter befand sich in leitender Verbindung einerseits mit der Erde, andererseits mit dem einen Plattenpaare eines Quadrantelektrometers, dessen anderes Paar zur Erde abgeleitet war. Unterhalb der Platinplatte lag eine grössere Kupferplatte, welche dauernd geerdet blieb, und auf welche beim Umkehren des Platins der aufgeschüttete Körper herabfiel, um dabei seine elektrische Ladung zur Erde weiter zu geben.

Während des Abfallens der aufgestreuten Substanz war die Erdleitung des Halters unterbrochen, damit die an der Untersuchungsplatte haftende Elektrizität durch den Ausschlag des Elektrometers zur Beobachtung kommen konnte. Dieser Ausschlag kam beim Platin in der Weise zustande, dass die frei werdende Elektrizität durch metallische Leitung dem Quadrantenpaare des Elektrometers zuströmte, während bei den benutzten Isolatoren Paraffin, Glas und Schwefel die auf diesen erzeugte Elektrizität durch Influenz (vermittelst des metallenen Halters und dessen leitender Verbindung mit dem Elektrometer) eine gleichnamige Ladung des Quadrantenpaares hervorrief.

Die Nadel des Elektrometers wurde durch eine Zambonische Trockensäule geladen. Einer Potentialdifferenz der Quadrantenpaare von 1 Volt entsprach im Durchschnitt ein Ausschlag von etwa 65 Skalenteilen im Ablesefernrohre des Elektrometers. — Die Grösse der Untersuchungsplatten schwankte zwischen 12 und 25 qcm.

Vor allem musste nach Möglichkeit vermieden werden, dass der auf die Untersuchungsplatte aufgeschüttete Körper vorher mit fremden Körpern in Berührung kam, damit er nicht bei diesen Berührungen unkontrollierbare und die beabsichtigte Beobachtung störende elektrische Ladungen annahm. Es war daher z. B. nicht angängig, dass er aus der Vorratsflasche auf die Platte ausgeschüttet wurde, weil er hierbei teilweise mit dem Glase der Flasche in Berührung gekommen wäre. Die elektrische Ladung, welche er bei diesem Kontakte annimmt, hätte er auf die Platte mitgebracht, und es hätte daher die gesuchte Potentialdifferenz des Körpers mit der Platte nicht rein beobachtet werden können.

Aus diesem Grunde wurde möglichst dafür gesorgt, dass der aufzuschüttende Körper vor der Untersuchung nur mit einem Körper des gleichen Materiales in Berührung kam, aus dem die Untersuchungsplatte bestand. Bei einer Platte aus Platin wurde der Körper aus der mittleren

Partie des Vorrats, also möglichst entfernt von der Wand der Vorratsflasche, mittels eines Platinlöffels entnommen und auf das Platinblech aufgeschüttet. Zu dem gleichen Zwecke wurde bei der Platte aus Paraffin ein Paraffinlöffel, bei Glas ein Glaslöffel, bei Schwefel ein Löffel aus Schwefel benutzt.

Hierzu ist noch Folgendes zu bemerken:

1. Bei Platin wurde stets dieselbe Platte benutzt und der Reihe nach mit den untersuchten 75 Körpern beschüttet. Vor jedem neuen Versuche wurde das Blech und der Platinlöffel mit Wasser abgewaschen und in der Gebläseflamme ausgeglüht, so dass angenommen werden kann, dass sich das Metall bei allen Versuchen in demselben Zustande befand.

2. Bei den Versuchen mit Glas wurden aus einer grösseren Platte verschiedene Stücke geschnitten. Die grösseren dienten bei den Versuchen als Platten; durch Ankitten je eines Kupferdrahtes an die kleineren mittels Siegellack wurden die „Glaslöffel" hergestellt, die zum Herausnehmen der Substanz aus der Vorratsflasche dienten. — Platte und Löffel wurden nach dem jedesmaligen Reinigen oberhalb einer Bunsenflamme entlang geführt, um etwa anhaftende elektrische Ladungen zu beseitigen.

3. Bei der Herstellung von Platten aus Paraffin wurden Stanniolblätter in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und auf diese Weise mit einem Paraffinbezug hinreichender Dicke versehen. Es entstanden so Paraffinplatten mit eingeschlossenem Stanniol. — Zur Anfertigung von Paraffinlöffeln wurden kleinere Mengen geschmolzenen Paraffins auf Stanniol ausgegossen und nach dem Erkalten von demselben abgelöst. Diese Paraffinstückchen wurden an erwärmte Kupferdrähte angeschmolzen und dann als Löffel benutzt.

Bei Paraffin wurden die Platten und Löffel immer nur zur Untersuchung einer einzigen Substanz benutzt und dann beiseite gelegt. Denn die Herstellung neuer Platten war viel bequemer als die gründliche Reinigung der schon einmal benutzten.

4. Der Schwefel wurde geschmolzen und auf Glasplatten gegossen. Nach Verlauf von 1 bis $1^1/_2$ Tagen liessen sich die so entstandenen Schwefelplatten leicht vom Glase ablösen. Die kleineren derselben dienten mit angeschmolzenem Kupferdraht als Löffel. — Auch beim Schwefel wurde zu jeder aufgestreuten Substanz eine neue, noch nicht benutzte Platte und ein neuer Löffel verwendet. Dabei wurde stets nur die obere Seite der Schwefelplatten benutzt, welche mit der Glasunterlage nicht in Berührung gekommen war.

Die vier in Plattenform benutzten Körper wurden von möglichst verschiedenen Eigenschaften gewählt. Von den Metallen wurde Platin verwendet, da seine Oberfläche leicht zu reinigen ist, von den Isolatoren: Glas als ein vorwiegend positiv-elektrischer und Schwefel als ein meist negativ-elektrischer Körper, endlich Paraffin als ein Kohlenwasserstoff, der chemisch nur schwer angreifbar ist[1]).

Die Untersuchung jeder Kombination von zwei Substanzen (z. B. Platin mit Bernsteinsäure) zerfiel in zwei Teile. In vereinzelten Fällen waren nämlich entgegengesetzte elektrische Ladungen gefunden worden, wenn die Substanz von der Platte bei der Drehung der letzteren gleitend herabfiel, und wenn hierauf der noch an der Platte haftende Rest durch kräftiges Aufstossen des die Platte tragenden Halters auf eine Unterlage zum Abfallen gebracht wurde. Aus diesem Grunde wurden die beim „Abgleiten“ und beim „Abklopfen“ erfolgenden Ausschläge des Elektrometers getrennt beobachtet, indem das Elektrometer nach dem „Abgleiten“ erst ableitend berührt wurde.

Die nachstehende Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungsresultate in der Weise, dass das Vorzeichen der elektrischen Ladung angegeben ist, welche die in der ersten Horizontalreihe genannten Körper annahmen, wenn die in der zweiten Vertikalreihe verzeichneten Substanzen mit ihnen in Berührung gebracht und dann von ihnen getrennt wurden. Dabei sind in den mit „Gl.“ und „Kl.“ überschriebenen Rubriken die Beobachtungen voneinander getrennt, die in der besprochenen Weise beim Abgleiten und Abklopfen erhalten wurden.

War der Elektrometerausschlag nur klein, weil entweder nur wenig Substanz von der Platte abfiel, oder die beiden in Berührung gebrachten Körper überhaupt nur eine geringe elektrische Wirkung aufeinander ausübten, so ist in der Tabelle das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Platte in Klammern gesetzt. — War es zuweilen nicht möglich, das Vorzeichen der Ladung eindeutig zu bestimmen, weil bei der Kombination der nämlichen zwei Körper wechselnd positive und negative Ausschläge erhalten wurden, ohne dass sich der Grund hierfür feststellen liess, so ist in der Tabelle ein Fragezeichen „?“ eingetragen. — Endlich ist das Zeichen „∼“ in denjenigen Fällen eingesetzt worden, wo ein Elektrometerausschlag in einem bestimmten Sinne nicht festgestellt werden konnte. Dies trat z. B. beim „Abklopfen“ (Rubrik Kl.) ein, wenn bereits beim Umkehren der Platte nahezu die gesamte darauf-

[1]) Eine begonnene Beobachtungsreihe mit Gipsplatten konnte aus äusseren Gründen nicht zu Ende geführt werden. Ich verzichte auf die Wiedergabe der mit Gips erhaltenen Resultate, da dieselben noch der Kontrolle bedürfen.



liegende Substanz herabgeglitten war, oder z. B. beim „Abgleiten“ (Rubrik Gl.), wenn die aufgestreute Substanz so fest an der Platte haftete, dass beim vorsichtigen Umkehren derselben fast nichts abfiel.

Über die numerische Grösse des Ausschlages ist in die Tabelle keine Bemerkung aufgenommen, da dieselbe ja nicht nur von der zwischen den zwei untersuchten Körpern bestehenden Potentialdifferenz abhängt, sondern auch von der zufälligen Menge der Substanz, die beim Umdrehen oder Aufklopfen von der Platte abfällt.

Für jeden auf eine der Platten aufgestreuten Körper sind mindestens zwei Beobachtungsreihen angestellt worden. Jede der annähernd 800 Beobachtungsreihen bestand aus mindestens drei einzelnen Beobachtungen, so dass die Tabelle das Ergebnis von etwa 2500 Einzelbeobachtungen darstellt.

		Tabelle 1.								Tabelle 2.			
		Platin		Paraffin		Glas		Schwefel		Platin	Paraffin	Glas	Schwefel
		Gl.	Kl.	Gl.	Kl.	Gl.	Kl.	Gl.	Kl.				
1.	Bernsteinsäure	+	~	+	—	+	+	—	—	+	+	+	—
2.	Benzoësäure	+	+	+	~	+	+	+	~	+	+	+	+
3.	Borsäure	+	(+)	~	~	+	+	—	+	+	~	+	—
4.	Oxalsäure	?	~	~	(+)	+	~	+	(+)	?	+	+	+
5.	Salicylsäure	+	+	+	~	+	+	+	—	+	+	+	+
6.	Weinsäure	+	+	~	?	~	+	~	—	+	?	+	—
7.	Gallussäure	+	+	+	(+)	+	+	~	—	+	+	+	—
8.	Pyrogallussäure	+	+	~	—	+	+	~	—	+	—	+	—
9.	Hydrochinon	+	+	?	?	+	+	~	?	+	?	+	?
10.	Resorcin	+	+	~	+	~	+	+	?	+	+	+	+
11.	Metol	—	—	~	—	~	+	~	?	—	—	+	?
12.	Amidol	—	—	~	~	+	+	—	—	—	~	+	—
13.	Fluorescin	~	—	~	+	~	+	~	—	—	+	+	—
14.	Fluoresceïn	~	—	—	—	+	+	—	—	—	—	+	—
15.	Aurantia	+	+			+	+	+	+	+		+	+
16.	Schwefel	~	+	?	?	+	+	~	+	+	?	+	+
17.	Zinnober	+	+	~	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
18.	Natronkalk	—	~	—	(—)	—	~	—	(—)	—	—	—	—
19.	Baryumhydroxyd	—	~	—	~	?	~	—	~	—	—	?	—
20.	Borax	~	—	~	—	+	+	—	?	—	—	+	—
21.	Rosanilin (Base)	—	—	—	?	—	—	—	—	—	—	—	—
22.	Pararosanilin (Base)	—	—	—	~	—	—	—	—	—	—	—	—
23.	Chrysanilin	~	—	~	—	—	—	~	—	—	—	—	—
24.	Dimethylrosanilin	~	—	~	—	~	—	~	—	—	—	—	—
25.	Nigrosin	—	—	—	—	—	—	(—)	—	—	—	—	—
26.	Magdalarot	—	—	—	~	—	(—)	(—)	(—)	—	—	—	—
27.	Methylenblau	~	—	~	(—)	~	—	—	—	—	—	—	—
28.	Anilinviolett	~	—	~	~	—	—	~	—	—	~	—	—
29.	Methylviolett (fr. Base)	—	—	—	—	—	(—)	—	—	—	—	—	—
30.	Malachitgrün	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31.	„ (freie Base)	—	—	—	—	—	—	~	—	—	—	—	—
32.	„ (Leukobase)	—	~					—	—	—			—

		Tabelle 1.								Tabelle 2.			
		Platin		Paraffin		Glas		Schwefel		Platin	Paraffin	Glas	Schwefel
		Gl.	Kl.	Gl.	Kl.	Gl.	Kl.	Gl.	Kl.				
33.	Viktoriablau	~	—	~	(—)	(—)	—	~	—	—	—	—	—
34.	Neutralblau	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35.	Purpurin (aus Anthracen)	—	(—)	(—)	~	+	+	—	—	—	—	+	—
36.	Calciumoxyd	—	(—)	—	~	?	~	—	—	—	—	?	—
37.	Eisenoxyd	+	~	?	~	+	(+)	?	—	+	?	+	—
38.	Zinkoxyd	+	~	?	~	+	~	—	—	+	?	+	—
39.	Bleioxyd	(—)	—	~	?	?	?	~	—	—	?	?	—
40.	Mennige	—	—	—	—	(+)	+	~	—	—	—	+	—
41.	Bleisuperoxyd	+	(+)	~	~	+	+	~	?	+	~	+	?
42.	Kupferoxydul	~	—	~	(+)	(+)	+	—	—	—	+	+	—
43.	Kupferoxyd	+	~	—	~	+	+	—	—	+	—	+	—
44.	Quecksilberoxydul	+	+	(+)	+	+	+	~	(+)	+	+	+	+
45.	Quecksilberoxyd	~	—	~	+	+	+	~	—	—	+	+	—
46.	Eisenpulver	(+)	~	(+)	~	+	+	—	—	+	+	+	—
47.	Zinkstaub	—	—	(—)	—	+	+	~	—	—	—	+	—
48.	Aluminiumspäne	—	~	—	~	?	~	—	—	—	—	?	—
49.	Magnesium	—	—	~	—	+	+	—	—	—	—	+	—
50.	Graphit	~	~	—	—	+	+	—	—	~	—	+	—
51.	Seesand	—	~	+	~	?	~	+	+	—	+	?	+
52.	Salmiak	?	?	+	+	+	+	—	~	?	+	+	—
53.	Natriumchlorid	—	~	?	?	+	+	—	—	—	?	+	—
54.	Natriumnitrat	~	~	—	(—)	+	~	—	+	~	—	+	—
55.	Natriumkarbonat	—	(—)	—	—	—	+	~	—	—	—	—	—
56.	Natriumbikarbonat	—	—	—	—	?	+	—	—	—	—	+	—
57.	Kaliumchlorid	~	~	—	—	+	+	—	—	~	—	+	—
58.	Kaliumkarbonat	—	—	~	?	?	+	—	—	—	?	+	—
59.	Kaliumbikarbonat	—	~	—	—	—	(+)	—	—	—	—	—	—
60.	Kaliumchlorat	—	—	+	—	+	+	?	?	—	+	+	?
61.	Kaliumchromat	—	—	—	~	+	(+)	—	(—)	—	—	+	—
62.	Kaliumbichromat	—	—	?	~	+	(+)	?	~	—	?	+	?
63.	Kaliumpermanganat	~	~	?	~	+	~	?	+	~	?	+	+
64.	Kaliumalaun	(+)	~	?	~	+	(+)	?	~	+	?	+	?
65.	Magnesiumkarbonat	—	~	—	(—)	+	(+)	—	—	—	—	+	—
66.	Schwefels. Natrium	~	~	+	~	+	~	—	+	~	+	+	—
67.	Schwefligs. Natrium	~	~	?	~	+	~	—	~	~	?	+	—
68.	Saures schwefligs. *Na*	—	—	?	?	+	+	—	—	—	?	+	—
69.	Unterschwefligs. *Na*	—	~	+	~	+	~	?	(+)	—	+	+	+
70.	Kupfersulfat	~	~	+	(+)	+	~	?	+	~	+	+	+
71.	Zinksulfat	~	(+)	+	+	+	+	—	+	+	+	+	—
72.	Kupferchlorür	~	—	~	?	+	+	~	—	—	?	+	—
73.	Kupferbromür	~	—	~	~	+	+	~	(—)	—	~	+	—
74.	Bleijodid	+	+	+	?	+	+	+	+	+	+	+	+
75.	Quecksilberjodür	+	+	+	~	+	(+)	?	—	+	+	+	—

In einigen Fällen wechselten (wie schon erwähnt) innerhalb ein und derselben Beobachtungsreihe unregelmässig die Vorzeichen der auftretenden elektrischen Ladungen, wie aus den in der Tabelle 1 eingetragenen Fragezeichen ersichtlich ist. Der Grund hiervon ist u. a. in Folgendem zu suchen:

1. Übereinstimmende Resultate sind nur dann zu erhalten, wenn

beim Abfallen des aufgestreuten Pulvers von der Platte die Trennung der heterogenen Körper stets an derselben Stelle erfolgt, also an der Berührungsstelle von Platte und Pulver. Wenn jedoch das Pulver hygroskopisch ist, so befindet sich zwischen Pulver und Platte eine Wasserschicht endlicher Dicke, und es hängt von Zufälligkeiten ab, an welcher Stelle dieselbe beim Abfallen zerreisst. Übereinstimmende Ladungen sind in diesem Falle nicht zu erwarten. — In dem Vorhandensein einer solchen Wasserschicht grösserer Dicke mag auch der Grund davon liegen, dass bei einigen Körpern entgegengesetzte Ladungen beim „Abgleiten" und beim „Abklopfen" auftraten. Der beim „Abgleiten" beobachtete Elektrometerausschlag ergiebt alsdann mit grösserer Wahrscheinlichkeit die richtige Potentialdifferenz zwischen Platte und Pulver, als der beim „Abklopfen" gefundene.

2. Das Beobachtungsresultat kann durch elektrische Ladungen beeinflusst werden, welche die benutzte pulverförmige Substanz durch Berührung mit anderen Körpern früher vielleicht erhalten und bis zum Augenblick der Untersuchung beibehalten hat. Der Einfluss dieser „Vorgeschichte" des verwendeten Körpers lässt sich kaum feststellen; er lässt sich bis zum gewissen Grade dadurch eliminieren, dass man Kontrollbeobachtungen anstellt, die einander zeitlich nicht zu nahe liegen.

Nachdem in Tabelle 1 die elektrischen Ladungen, die sich beim Abgleiten und Abklopfen ergaben, voneinander getrennt notiert waren, ist in Tabelle 2 in leicht erkennbarer Weise eine Kombination der Resultate der Rubriken „Gl." und „Kl." ausgeführt worden. Dabei ist (entsprechend dem soeben Ausgeführten) in denjenigen Fällen, wo ein Widerspruch zwischen den beiden Rubriken besteht, das Vorzeichen der Kolonne „Gl." notiert. Die Tabelle 2 enthält somit diejenigen Versuchsergebnisse, die als die sichersten erscheinen, und zwar in der Weise, dass das Vorzeichen eingetragen ist, welches Platin, Paraffin, Glas und Schwefel annehmen, wenn sie mit den angegebenen Körpern in Berührung gebracht und darauf von ihnen getrennt werden.

Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungsresultate lassen sich folgende Thatsachen entnehmen:

„Platin und Paraffin laden sich bei der Berührung und darauf folgenden Trennung mit anderen festen Körpern im allgemeinen positiv, wenn die letzteren (in wässeriger Lösung) sauere Eigenschaften besitzen; sie laden sich dagegen im allgemeinen negativ bei alkalischer Reaktion derselben, während endlich bei neutralem Verhalten derselben die positiven und negativen Ladungen in annähernd gleicher Zahl auftreten.

Schwefel lud sich bei Berührung mit anderen Substanzen im allgemeinen negativ und nur mit einigen Säuren positiv, Glas dagegen im allgemeinen positiv und nur mit einigen Basen negativ.

Hervortretend ist endlich die Erscheinung, dass eine Anzahl organischer Farbstoffe, und zwar nicht nur Basen, sondern auch Salze, allen vier plattenförmigen Körpern starke negative Ladungen erteilte."

Eine Erklärung dieser Resultate ist im folgenden Abschnitt B. versucht worden.

B. Theoretische Betrachtungen über das Entstehen der Berührungselektrizität.

Eine Deutung des im Vorstehenden mitgeteilten, sowie des älteren Beobachtungsmateriales [1]) über die bei der Berührung und darauffolgenden Trennung zweier heterogener Körper auftretenden elektrischen Ladungen ist nur auf hypothetischer Grundlage möglich.

Den leitenden Gedanken für eine Erklärung spricht A. Coehn [2]) folgendermassen aus: „Die Deutung der gesamten Erscheinungen vom Standpunkte der Ionentheorie wäre wohl so zu fassen, dass eine an der Berührungsstelle der beiden heterogenen Stoffe haftende Gas- oder Flüssigkeitsschicht Ionen enthält, und dass der spezifische Teilungskoëffizient für jedes Ion in den beiden Medien ein verschiedener ist, so dass eine — bei der grossen elektrostatischen Ladung der Ionen auch in minimaler Menge wahrnehmbare — Trennung erfolgt. Die Löslichkeit der Ionen in verschiedenen Medien steht nach Nernst in engem Zusammenhange mit der Dielektrizitätskonstante der Medien."

Bei der weiteren Verfolgung dieses Gedankens kommt es darauf an, in jedem einzelnen Falle die Entstehungsweise und die besonderen Eigenschaften der in der adsorbierten Gasschicht enthaltenen Ionen festzustellen. Dies ist im folgenden zunächst für die oben mitgeteilten Versuche geschehen, wobei die Anwendung der Ionentheorie eine äusserst einfache Erklärung der erhaltenen Resultate zuliess. — Im weiteren ist dann der Versuch gemacht worden, zweitens auch die älteren Versuchs-

[1]) Vgl. u. a. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität (2. Aufl.) 1893, **1**, 894 ff. — G. Quincke, Pogg. Ann. **113**, 513 (1861). — C. Christiansen, Wied. Ann. **53**, 401 (1894); **56**, 644 (1895); **57**, 682 (1896); **62**, 545 (1897); **69**, 661 (1899) und das Referat von C. Christiansen in den Rapports présentés au congrès international de physique **2**, 390. Paris 1900. — A. Coehn, Wied Ann. **64**, 217 (1898).

[2]) A. Coehn, Wied. Ann. **66**, 1193 (1898). — Vergl. auch W. Nernst. Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891); **9**, 139 (1892); **13**, 531 (1894). — Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, VI.



ergebnisse über die bei der Reibung fester Isolatoren auftretenden Elektrizitäten, sowie drittens endlich die Kontaktelektrizität der Metalle von dem gleichen Gesichtspunkte aus zu deuten.

---

1. Die obigen Versuche wurden in atmosphärischer Luft, also bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf angestellt. Auf der Oberfläche aller zu den Experimenten benutzten Körper befindet sich somit eine adsorbierte Wasserschicht. In dieser Wasserschicht bildet sich — nach dem Grundsatze, dass jeder Körper in jedem anderen löslich ist, wenn auch oft nur in minimaler Menge — eine Lösung desjenigen Körpers, auf dem sie adsorbiert ist, oder gewisser Oxydationsprodukte desselben. Beim Aufstreuen des pulverförmigen Körpers auf die plattenförmige Unterlage kommen also Lösungen zweier differenter Körper von minimaler Schichtdicke miteinander in Berührung, wobei eine gegenseitige Diffusion der in ihnen gelösten Körper eintritt. An dieser Diffusion beteiligen sich sowohl die undissociierten Moleküle als auch die aus ihnen durch elektrolytische Dissociation gebildeten elektrisch geladenen Ionen, und zwar letztere mit verschiedener Geschwindigkeit, entsprechend ihrer aus der Elektrolyse bekannten Wanderungsgeschwindigkeit.

Infolge dessen vollzieht sich eine räumliche Trennung der entgegengesetzt geladenen Ionen, und zwar in derselben Weise und in demselben unwägbar kleinen Betrage, wie dies W. Nernst[1]) bei der Erklärung der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen zweier Elektrolyte näher ausgeführt hat.

Um die Vorstellungen zu fixieren, nehmen wir etwa an, dass Bernsteinsäure auf Platin aufgestreut ist. Gegenüber der Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser können wir diejenige des Platins vernachlässigen. Wir haben also auf der Oberfläche des Platins reines Wasser, auf derjenigen der Säurekrystalle eine gesättigte Lösung von Bernsteinsäure neben den Säure- und Wasserstoffionen. Wegen der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der letzteren erhält bei der Diffusion die Wasserhaut auf dem Platin einen Überschuss von Wasserstoffionen, der so lange anhält, bis bei erfolgter Sättigung die Diffusion ihr Ende erreicht. Werden die aufgestreuten Krystalle jedoch schon vorher vom Platin getrennt, so bleibt ein Überschuss von H-Ionen an demselben zurück und erteilt ihm eine positive Ladung[2]).

---

[1]) Theoretische Chemie (2. Aufl. 1898), 357—358; 659—660.

[2]) Die hierdurch erzeugte Potentialdifferenz erscheint demnach abhängig von

Das Analoge gilt für jede andere aufgestreute Substanz. Das Platin (und ebenso z. B. das Paraffin) muss beim Abfallen des pulverförmigen Körpers stets die gleichnamige elektrische Ladung annehmen, wie sie dasjenige der aus dem Pulver gebildeten Ionen besitzt, dem die grösste Wanderungsgeschwindigkeit zukommt.[1])

Hiermit stehen sowohl die oben (S. 225) erwähnten Beobachtungen von Davy als auch die in Tabelle 2 mitgeteilten Versuchsergebnisse in vollem Einklange. Entsprechend den grossen Werten der Wanderungsgeschwindigkeit der *H*- und *OH*-Ionen wurden Platin und Paraffin durch trockene Säuren und im Wasser sauer reagierende Körper im allgemeinen positiv, dagegen durch Basen und in wässeriger Lösung alkalisch reagierende Stoffe im allgemeinen negativ geladen.

Bei den in wässeriger Lösung neutral reagierenden Salzen besteht gegenüber den Säuren und Basen der Unterschied, dass die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der gebildeten Ionen wesentlich kleiner ist. — Infolge dessen waren die bei den Salzen beobachteten elektrischen Ladungen im allgemeinen geringer, zuweilen nicht nachweisbar und öfters sogar in einer und derselben Beobachtungsreihe schwankend positiv und negativ, weil hier störende Einflüsse leichter das Resultat beeinflussen und wohl auch fälschen können.

Bei Platin und Paraffin haben wir insofern einfache Verhältnisse, als die an ihnen adsorbierte Dampfschicht wegen der geringen Zahl der darin enthaltenen Ionen als reines Wasser betrachtet werden kann. Komplizierter ist der Fall, wo auch die an dem plattenförmigen Körper haftende Schicht Ionen enthält, weil dann die Diffusion zwischen dem aufgestreuten Körper und der Platte nicht nur einseitig, sondern wechselseitig vor sich geht. Wir betrachten näher nur die zwei speziellen Fälle, wo die Platte sauere oder basische Eigenschaften besitzt.

α. Im ersten Falle (z. B. bei Schwefel, der unter Mitwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf Schwefelsäure bildet), enthält die Adsorptionsschicht der Platte *H*-Ionen, welche wegen der grossen Wanderungsgeschwindigkeit schneller hinausdiffundieren als die zugehörigen negativen SO_4-Ionen. Gleichzeitig diffundieren Ionen aus dem aufgestreuten Körper hinein, und zwar bei Salzen die positiven und negativen in an-

---

der Dauer der Berührung. — Experimentelle Untersuchungen über diese Abhängigkeit liegen meines Wissens nicht vor.

[1]) Hierbei ist zunächst von der dielektrischen Anziehung abgesehen, welche die vorhandenen Ionen seitens des plattenförmigen Körpers erfahren (vergleiche die Anmerkung auf Seite 237).

nähernd äquivalentem Betrage, bei Basen ein Überschuss negativer *OH*-Ionen, bei Säuren ein Überschuss positiver *H*-Ionen. — Somit ist zu erwarten, dass sich Schwefel gegen Salze und Basen negativ, gegen Säuren bald positiv, bald negativ ladet, je nachdem die Konzentration der *H*-Ionen in der Adsorptionsschicht der aufgestreuten Säure grösser oder kleiner ist als in derjenigen des Schwefels. — Dem entsprechen vollkommen die Versuchsergebnisse beim Schwefel (s. S. 233), der sich im allgemeinen negativ und nur mit einigen Säuren positiv lud [1]).

β. Im zweiten Falle (z. B. beim Glase, dessen Adsorptionsschicht bekanntlich alkalisch reagiert) enthält die Oberfläche *OH*-Ionen, welche schneller herausdiffundieren als die zugehörigen positiven Ionen. Ebenso wie bei Schwefel diffundieren gleichzeitig Ionen aus dem aufgestreuten Pulver hinein, und es ist in analoger Weise, wie dort, zu folgern, dass sich Glas im allgemein positiv und nur gegen einige Basen negativ laden muss. — Auch dies bestätigen die angestellten Beobachtungen [2]) (siehe S. 233).

---

2. Im Abschnitt 1. ist der Versuch gemacht worden, die oben mitgeteilten Beobachtungen über die Berührungselektrizität auf Grund der Ionentheorie zu erklären. Es mögen noch einige Bemerkungen über ältere Versuchsergebnisse an Isolatoren hinzugefügt werden. Aus denselben hat bekanntlich A. Coehn [3]) empirisch die Regel abgeleitet, dass Stoffe von grösserer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante.

Es entsteht somit die Frage, ob die Konsequenzen aus der oben entwickelten Auffassung von der Entstehungsweise der Kontaktelektrizität mit dieser Coehnschen Regel im Einklange stehen. Diese Auffassung ging dahin, dass die Berührungselektrizität bei festen Körpern (auf die wir uns auch im weiteren beschränken) hervorgerufen wird durch die Diffusion verschieden schnell wandernder Ionen innerhalb der oberflächlich adsorbierten Wasserschichten.

Es ist zunächst zu bemerken, dass bei der Berührung zweier Isolatoren ausser dieser Diffusion, welche durch Konzentrationsunterschiede

---

[1]) Die wenigen hiervon abweichenden Resultate besitzen aus dem auf Seite 231 unter Nr. 1 angegebenen Gründen kein grosses Gewicht.

[2]) Die wenigen negativen Ladungen des Glases bei einigen salzartigen organischen Farbstoffen sind als Widerspruch nicht zu betrachten, da über die elektrolytische Dissociation der komplizierten Farbstoffmoleküle noch nichts Genaueres bekannt ist.

[3]) Wied. Ann. **64**, 217 (1898).

bedingt ist, noch aus einem anderen Grunde eine Verschiebung der vorhandenen Ionen vor sich gehen wird. — Wir betrachten zwei verschiedene plattenförmige Isolatoren, an deren Oberflächen die gleichen Ionen in den gleichen Konzentrationen vorhanden sein mögen. Bei der Berührung derselben werden die an ihnen haftenden Wasserhäute minimaler Dicke nebst den in ihnen gelösten Ionen von diesen Isolatoren beiderseitig eingeschlossen. Wegen der Gleichheit der Konzentrationen findet zwar keine gewöhnliche Diffusion statt, trotzdem aber eine Verschiebung von Ionen, weil dieselben sich an der Berührungsfläche zweier Dielektrika mit verschiedener Dielektrizitätskonstante (D. K.) befinden und dadurch einen Bewegungsantrieb in Richtung nach dem Dielektrikum mit der grösseren D. K. erhalten [1]). Diesem folgen die verschiedenen Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit, entsprechend der Grösse ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Dadurch vollzieht sich aber (ebenso wie S. 234 ff. bei der Diffusion) teilweise eine räumliche Trennung der entgegengesetzt geladenen Ionen, indem sich an der Oberfläche des Isolators mit der grösseren D. K. ein Überschuss von Ionen grösster Wanderungsgeschwindigkeit ausbildet, während an der Oberfläche des anderen ein Überschuss der langsamsten Ionen zurückbleibt [2]).

Die Wirkungen dieser beiden Ionenverschiebungen, also derjenigen infolge der gewöhnlichen Diffusion und derjenigen infolge der dielektrischen Anziehung der Isolatoren, lagern sich bezüglich der bei der Berührung auftretenden elektrischen Ladung übereinander. — Unter Vernachlässigung der Salze, die wegen der geringen Geschwindigkeitsdifferenz ihrer Ionen keine starken Ladungen hervorrufen, beschränken wir die Betrachtung auf die beiden Fälle, wo *H*-, und wo *OH*-Ionen zugegen sind.

a. In dem Falle, dass auf der Oberfläche der beiden Isolatoren die gleichen Ionen (und zwar entweder *H*- oder *OH*-Ionen) vorhanden sind, unterstützen oder schwächen sich die Wirkungen der beiden Verschiebungen, je nach den obwaltenden Umständen. Besitzt ein Isolator I eine grössere D. K. und auf seiner Oberfläche eine geringere Ionenkonzentration (etwa *H*-Ionen) als ein ihn berührender Isolator II, so wirken die dielektrischen und die Diffusionskräfte in dem gleichen Sinne. Sie bethätigen sich jedoch in entgegengesetztem Sinne, wenn auf I bei grösserer D. K.

---

[1]) Vergl. W. Nernst, Diese Zeitschr. **13, 531** (1894).

[2]) Die Wirkung der dielektrischen Kräfte ist im Abschnitt **1**, S. **235**, der Einfachheit halber vernachlässigt worden. Sie muss auch dort vorhanden sein, besitzt jedoch in den experimentell untersuchten Fällen der Tabelle 2 im allgemeinen keinen bestimmenden Einfluss auf das Resultat, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich ist.

die grössere Konzentration herrscht. — Eine experimentelle Kontrolle dieser theoretischen Folgerungen ist zur Zeit noch nicht angängig, da über die Grösse der Ionenkonzentrationen in den adsorbierten Wasserschichten noch keine Bestimmungen vorliegen.

b. Wenn dagegen der eine Isolator *H*-Ionen, der andere *OH*-Ionen auf seiner Oberfläche enthält, so findet ein gegenseitiger Austausch dieser entgegengesetzt geladenen Ionen statt, und zwar wirken dieselben in dem gleichen Sinne auf die resultierende Ladung ein. Die dielektrischen Kräfte werden dabei stets die Bewegung der einen Ionensorte unterstützen, die der anderen hemmen, so dass also bei der Trennung der beiden Isolatoren eine Ladung in dem Sinne zu erwarten ist, dass sich der Isolator, der *H*-Ionen bildet, negativ, dagegen der andere, welcher *OH*-Ionen enthält, positiv ladet, und zwar unabhängig von der Grösse der D. K. der beiden Isolatoren.

c. In entsprechender Weise sind die Fälle zu behandeln, wo die Adsorptionsschicht des einen oder beider Isolatoren weder als sauer, noch als basisch bezeichnet werden kann, wo dieselbe also die *H*- und *HO*-Ionen nur in der äusserst geringen Konzentration enthält, die dem Dissociationsgrade des Wassers entspricht. — Falls dies für beide sich berührenden Isolatoren zutrifft, so folgt aus dem S. 236—237 Gesagten, dass der Isolator mit grösserer D. K. sich positiv laden muss.

Kontrollieren wir nun diese Folgerungen an dem Beobachtungsmaterial, welches A. Coehn (l. c.) zusammengestellt hat. Hierzu ist es nötig, für jeden Isolator nach Möglichkeit festzustellen, ob er in wässeriger Lösung *H*- oder *OH*-Ionen zu bilden im stande ist. Die Konzentration der Ionen wird meist nur ungeheuer gering und experimentell oft kaum nachweisbar sein. Aber doch lässt sich unter den bei den üblichen Versuchen über Reibungselektrizität benutzten Isolatoren eine grössere Anzahl zusammenstellen, die sicher in die Klasse der Säuren zu rechnen ist, weil sie entweder aus verschiedenen Säuren zusammengesetzt sind, oder weil sie unter Mitwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf Säuren bilden, oder endlich weil sie Ester enthalten, die sich mit Wasser in Alkohol und Säure umwandeln. Hierzu gehören z. B. Kolophonium, Bernstein, Harz, Wachs, Siegellack, Schellack, Hartgummi, Kautschuk, Schwefel, Speck, Walrath, Ricinusöl, Baumöl, Lorbeeröl, Terpentinöl[1]. —

[1]) *Anm. während der Korrektur.* Herrn Prof. Dr. F. Emich-Graz verdanke ich den gütigen Hinweis auf folgende Litteraturnotizen, welche für einige dieser Körper den experimentellen Nachweis der Säure enthalten: Muspratt, Techn. Chemie (III. Aufl. bearb. von Kerl-Stohmann), Harze **3**, 684; Hartgummi **3**, 1722. — Vgl. auch den unten auf S. 242—244 folgenden Nachtrag.

Ausserdem lässt sich von einer Reihe anderer Isolatoren sagen, dass sie (falls überhaupt eine Entscheidung über ihr chemisches Verhalten getroffen werden soll) zu den Basen zu rechnen sind. Hierzu gehört Topas, Axinit, Kalkspat, Glimmer, Turmalin und vor allem Glas. — Bei gewissen Isolatoren ist kaum zu entscheiden, ob ihre Oberflächenschicht als sauer oder basisch zu bezeichnen wäre. Hier sind z. B. Wolle, Leinen, Seide, Paraffin, Diamant zu nennen.

Nach Obigem muss sich bei Reibung eines Vertreters der Säuren mit einem der Basen, der erstere negativ, der zweite positiv laden. Ferner müssen die indifferenten Stoffe (wie Wolle, Leinen, Seide) bei Reibung mit den Säuren eine positive, mit den Basen eine negative Ladung annehmen. Endlich muss bei Reibung indifferenter Stoffe aneinander, in Übereinstimmung mit der Coehnschen Regel, der Körper mit grösserer D. K. eine positive Ladung erhalten.

Soweit hierüber Versuche angestellt worden sind, scheinen diese Folgerungen fast ausnahmslos bestätigt zu werden[1]).

Das Verhältnis der hier mitgeteilten Auffassung zu der Coehnschen Regel ist also dahin zu formulieren, dass diese Auffassung keinen Widerspruch gegen dieselbe ergiebt, wenn es sich um indifferente Isolatoren handelt. Für diesen Fall liefert die vorgetragene Theorie sogar eine Begründung der Regel. — Kommen dagegen ionenbildende Stoffe in Betracht, so lässt sich aus den mitgeteilten Überlegungen der Ladungssinn ohne Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstanten im Einklange mit der Erfahrung vorausbestimmen.

Es mag ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die oben angestellten Betrachtungen sich zunächst auf solche Beobachtungen beziehen, bei denen feste Körper miteinander berührt werden. Sie finden auch noch Anwendung, wenn, wie im Faradayschen Dampfstrahl, Flüssigkeitstropfen mit festen Körpern in kurz dauernden Kontakt kommen. Sie sind jedoch nicht mehr anwendbar, wenn der Ladungssinn eines festen Dielektrikums gegen ein flüssiges unter lange andauernder gegenseitiger Berührung nach der Wiedemann-Quinckeschen Methode[2]) bestimmt wird. Denn bei dieser Versuchsanordnung wird die an dem festen Dielektrikum aus der atmosphärischen Luft adsorbierte Wasserhaut, welche bei den obigen Betrachtungen eine wesentliche Rolle spielt, mehr oder minder in dem flüssigen Dielektri-

[1]) Eine der wenigen Ausnahmen bildet z. B. die Beobachtung, dass sich Diamant gegen Glas positiv laden soll. [2]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **87**, 321 (1852). — G. Quincke, Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).



kum aufgelöst. Wir erhalten dadurch ähnliche Versuchsbedingungen wie bei dem Eintauchen eines Metalls in eine Flüssigkeit. — Während bei einem solchen die entstehende Potentialdifferenz von seinem elektrolytischen Lösungsdruck abhängt, mag für die Abspaltung der Ionen seitens der festen Isolatoren (beim Glase vielleicht der *Na*-Ionen[1]) eine ähnliche Grösse massgebend sein. Dass diese Abspaltung in enger Beziehung zu der D. K. der angrenzenden Flüssigkeit steht, wird durch die Coehnschen Beobachtungen an Glas (l. c. S. 227) wahrscheinlich gemacht.

Ich benutze die Gelegenheit, um (bei voller Anerkennung der von Herrn Coehn für seine Regel gebrachten experimentellen Belege) den Unterschied meiner Ansicht über das elektrische Verhalten der Isolatoren von derjenigen des Herrn Coehn hervorzuheben. Dieser spricht den Isolatoren die Fähigkeit ab (l. c. S. 218—219), sich unter Elektrizitätsentwickelung aufzulösen, und gesteht ihnen (bei der Heranziehung der Ionen für die Deutung der Erscheinungen der Kontaktelektrizität) nur die Rolle eines Lösungsmittels für Ionen aus der Grenzschicht der sich berührenden Stoffe zu, über deren Herkunft er sich aber nicht näher äussert. Ich dagegen möchte den Isolatoren in gleicher Weise wie den Metallen die Fähigkeit der Ionenbildung zuerkennen. Ich beschränke demgemäss die strenge Unterscheidung von Isolatoren und Leitern auf ihren ursprünglichen Geltungsbereich, nämlich auf die elektrische Leitfähigkeit, ohne sie auf die Fähigkeit der Ionenbildung auszudehnen. In Bezug auf diese strebe ich eine völlig analoge Behandlung der Isolatoren und Leiter an, wie dies auch bei der unmittelbar folgenden Behandlung des Voltaschen Fundamentalversuches zur Erscheinung kommt.

---

3. Die im Abschnitte 1 entwickelten Anschauungen können auch zur Erklärung der Berührungselektrizität der Metalle herangezogen werden. Die theoretischen Folgerungen, die sich hierbei ergeben, ermöglichen eine weitere experimentelle Prüfung der Zulässigkeit der gemachten Voraussetzungen.

Die Metalle befinden sich bei dem sog. Voltaschen Fundamentalversuche in einem gasförmigen Dielektrikum. Die Versuchsbedingungen sind somit die gleichen, wie bei den oben mitgeteilten Beobachtungen oder bei der Reibung fester Isolatoren; sie sind jedoch verschieden von

[1]) Die Abspaltung von Natriumionen aus dem Glase nimmt bereits C. Christiansen an: Wied. Ann. **53**, 423 (1894).



denjenigen, wo in einem galvanischen Elemente ein Metall in die Lösung eines Elektrolyten taucht. Denn im ersten Falle sind die Metalle mit einer adsorbierten Gasschicht bedeckt, und bei der Berührung vollzieht sich eine Wechselwirkung zwischen den beiden Gasschichten; im zweiten Falle ist diese Gasschicht in der Lösung mehr oder minder abgelöst, und das Elektrodenmaterial tritt selbst in Wirksamkeit.

Die oberflächlich von den Metallen adsorbierte Wasserschicht enthält beim Voltaschen Fundamentalversuche eine Auflösung gewisser, durch den Luftsauerstoff gebildeter Oxydationsprodukte der betreffenden Metalle (Oxyd, Oxydul oder Hydroxyd). Durch elektrolytische Dissociation entstehen in ihr unter Mitwirkung des Wassers positive Metall- und negative Hydroxylionen. Ausserdem enthält die Adsorptionsschicht jedes der beiden benutzten Metalle jene unwägbar kleine Menge positiver Metallionen, die wie in einem galvanischen Elemente infolge der elektrolytischen Lösungstension von den Metallen abgespalten werden.

Von den vorhandenen Ionen besitzen die *OH*-Ionen die grösste Wanderungsgeschwindigkeit. Ihre Konzentration ist also nach den obigen Erörterungen für den Ladungssinn zweier in Berührung gebrachter Metalle massgebend. Dieselbe hängt nun von der Löslichkeit und der Dissociationskonstanten des Oxydationsproduktes, ferner von der Geschwindigkeit der Oxydation, hauptsächlich aber von der Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff ab. Sie wird daher auf den unedlen Metallen grösser sein als auf den edlen.

Es ist somit zu erwarten, dass bei der Berührung zweier solcher Metalle oder — richtiger gesagt — der an ihnen adsorbierten Wasserschichten eine Diffusion von *OH*-Ionen von Stellen grösserer zu solchen kleinerer Konzentration stattfindet, also vom unedlen Metall zum edlen. Daraus resultiert aber, ganz wie es der Spannungsreihe entspricht, nach der Trennung eine positive Ladung des unedlen, eine negative des edlen Metalles [1]).

Somit führen die Folgerungen aus der Betrachtungsweise des Abschnittes 1. nicht zu einem Widerspruche mit der aus dem Fundamentalversuche abgeleiteten sog. Spannungsreihe der Metalle, sondern zu einer möglichen Erklärung derselben [2]).

---

[1]) Gleichzeitig mit den *OH*-Ionen diffundieren in entgegengesetzten Richtungen auch die zugehörigen Metallionen. Durch diese wird jedoch das Resultat nicht beeinflusst, da ihre Geschwindigkeit einerseits annähernd gleich, andererseits wesentlich kleiner ist als die der *OH*-Ionen.

[2]) Es mag darauf hingewiesen werden, dass in entsprechender Weise auch die-

Zusammenfassung.

Die experimentellen Ergebnisse des Teiles A. der vorstehenden Arbeit sind auf Seite 232—233 zusammengestellt worden. — In dem Teile B. ist der Versuch gemacht worden, mit Hilfe der Ionentheorie eine Erklärung für das Entstehen der Berührungselektrizität zwischen festen Körpern zu finden, und zwar unter Berücksichtigung der an ihrer Oberfläche adsorbierten Wasserschicht und der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der in dieser enthaltenen Ionen.

Ausser der oben gegebenen Erklärung sind auf Grundlage der Ionentheorie selbstverständlich noch andere Erklärungen denkbar. Wenn dieselben das Auftreten der freien Elektrizitäten vielleicht auch auf andere Ursachen zurückführen, so werden sie dabei doch auch die vorstehend geschilderten Vorgänge an der Oberfläche der sich berührenden Körper berücksichtigen müssen.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, September 1901.

Nachtrag zu vorstehender Abhandlung.

(Während der Korrektur hinzugefügt; nach Versuchen von **F. Emich** in Graz.)

Erst nachdem die vorstehende Arbeit abgeschlossen und zum Drucke gegeben war, erhielt ich Kenntnis von der Abhandlung von F. Emich[1]): Über den Nachweis äusserst geringer Mengen von Säuren und Alkalien mit Hilfe von Lackmusseide. Die Abhandlung enthält ausser der Bestätigung der alkalischen Reaktion, welche ein wässeriger Überguss über Glas zeigt, u. a. den mir sehr erwünschten, experimentellen Beleg für die oben S. 241 gemachte Hypothese, dass eine auf einem Metalle lagernde Wasserschicht *OH*-Ionen in merkbarer Konzentration enthält. Der Nachweis wurde für Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer geführt.

Die von Herrn Emich angegebene Methode kann gute Dienste leisten bei der Untersuchung der auf Seite 238 angeführten Isolatoren.

Obgleich die Oxydation der Schwefelblumen an der Luft und die daraus folgende Bildung von Schwefelsäure wohl hinreichend sicher gestellt ist, so hatte der Säurenachweis auch auf der Oberfläche von

---

jenigen Versuche eine Erklärung finden können, welche C. Christiansen (Wied. Ann. **53,** 401. 1894) über die Kontaktelektrizität von Metallen mit Isolatoren angestellt und in einer von der obigen abweichenden Weise durch Ionenbildung erklärt hat.

[1]) Monatshefte d. Chemie **22,** 670 (1901).



Stangenschwefel für mich doch einen besonderen Wert, da dieser bei den oben mitgeteilten Experimenten benutzt und die auf seiner Oberfläche vorhandene Säure zur Erklärung der Beobachtungsresultate herangezogen worden war (S. 235 und 236). Es war von vornherein zu vermuten, dass die Säuremenge zwar nur sehr gering, aber mit Hilfe der äusserst empfindlichen Lackmusseide doch nachweisbar sein würde.

Auf eine Anfrage hin erklärte sich Herr Prof. Dr. Emich in überaus liebenswürdiger Weise bereit, die Untersuchung des Schwefels, sowie einiger der oben genannten Isolatoren mit Lackmusseide auszuführen. Es drängt mich, ihm auch an dieser Stelle für die übernommene Mühe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, da es mir nur durch sein Entgegenkommen ermöglicht worden ist, die betreffenden Beobachtungen noch während der Korrektur der vorstehenden Arbeit als Nachtrag anzufügen und gleichzeitig mit dieser zu veröffentlichen. Es gelang Herrn Emich, auf der Oberfläche des Stangenschwefels die saure, sowie auf derjenigen des Kalkspats und Kaliglimmers die alkalische Reaktion durch Lackmusseide nachzuweisen. Alle diese Beobachtungen bestätigen also die auf S. 238 gemachten Annahmen, mit deren Hilfe die Erscheinungen der Kontaktelektrizität auf das sauere, alkalische oder neutrale Verhalten der beteiligten Stoffe zurückgeführt worden sind.

Die mir von Herrn Emich mitgeteilten Beobachtungsresultate sind die folgenden:

„Die Versuche begannen mit der Darstellung eines möglichst reinen Wassers. Dasselbe wurde mittels eines Kühlers aus Platin destilliert und gelangte — von einer zu erwähnenden Ausnahme (Filtrierpapier) abgesehen — mit anderen Materialien nicht in Berührung. Die Prüfung des Wassers (Rückstand von 100 ccm) mit Lackmusseide zeigte keine Reaktion. Das hierbei notwendige Abdampfen geschah auf einem Wasserbade, dessen Heizflamme so angebracht war, dass die (saueren) Verbrennungsprodukte des Leuchtgases mit der zu prüfenden Flüssigkeit nicht in Berührung kommen konnten.

1. Schwefel.

α. 2 kg käuflicher Stangenschwefel wurde mit Wasser abgespült. Die Lösung lieferte, durch (geprüftes) Papier filtriert und eingedampft, einen auf empfindliches Lackmuspapier sauer reagierenden Rückstand. Mit Chlorcalciumlösung entstanden die charakteristischen Gipskrystalle, wodurch die Anwesenheit von Schwefelsäure erwiesen war.

β. 5 g Stangenschwefel wurde in einer Achatschale fein gepulvert, mit Wasser in einer Platinschale ausgezogen, dieses durch ein (ge-

prüftes) Filter filtriert und eingedampft. Der Rückstand reagierte auf Lackmusseide deutlich sauer.

2. Kalkspat reagiert deutlich alkalisch, wenn man ihn (gleich gefälltem reinen $CaCO_3$ [1])) mit etwas Wasser verreibt und das Gemisch mit Lackmusseide prüft. Der Versuch gelingt auch mit empfindlichem Lackmuspapier [2]).

3. Die alkalische Reaktion des Kaliglimmers konnte nachgewiesen werden, wenn man ca. 5 g mit Wasser kurze Zeit in Berührung liess. Um eine geeignete Mineralprobe zu erhalten, wurde mit Hilfe eines Platinmeisselchens ganz aus dem Inneren einer grösseren schönen Tafel ein Stück herausgearbeitet und mittels des gleichen Instruments und einer Platinpinzette in möglichst dünne Blätter zerteilt. Diese gaben an reines Wasser alkalische Stoffe ab, deren Vorhandensein durch Lackmusseide festgestellt werden konnte."

[1]) Monatshefte d. Chemie **22,** 673 (1901).
[2]) Vgl. auch: Fresenius, Quant. chem. Analyse. 6. Aufl. **1,** 156 (1875).

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, 12. November 1901.

Das periodische System der Elemente.

Von

H. Staigmüller.

Ist auch heute kein Zweifel mehr möglich an der Berechtigung der Annahme, dass im sogenannten periodischen Systeme der Elemente eine thatsächlich vorhandene allgemeine Regelmässigkeit ihren Ausdruck findet, so liegen die Verhältnisse doch ganz anders, sobald wir dieses System selbst, so wie es von Mendelejeff und Lothar Meyer aufgestellt wurde — und wie es in der Hauptsache auch heute noch ganz allgemein dargestellt wird —, zum Gegenstande kritischer Betrachtungen machen. Hier muss die Berechtigung gar mancher Ausstellungen und Bedenken ohne weiteres zugegeben werden. Ein System, in welchem *O* und *Cr, F* und *Mn,* das Gold und die Alkalimetalle je in eine „Familie“ vereinigt erscheinen, kann doch kaum auf das Beiwort eines „natürlichen“ Anspruch erheben. Deshalb sind immer wieder Versuche aufgetaucht, welche unter Festhaltung des grundlegenden Gedankens durch andere Gruppierungen etc. zu einem Systeme zu gelangen suchten, das die Bezeichnung eines natürlichen auch in der That verdiene. Ein solcher Versuch, der, wie ich hoffe, durch seine Einfachheit und innere Folgerichtigkeit vor anderen sich auszeichnet, soll auch in Nachstehendem dargelegt werden. Zunächst aber möchte ich den Gedankengang, der mich dabei leitete, in aller Kürze skizzieren.

Durchläuft man die Reihe der nach ihren Atomgewichten geordneten Elemente von *Li* bis *K*, so ergeben sich ungesucht zwei Perioden von je 7 Elementen, während mit *K* die 3. Periode beginnt. Zugleich findet man, dass einerseits beim Schritte von *C* zu *N* und von *Si* zu *P*, andererseits beim Schritt von *F* zu *Na* und von *Cl* zu *K* ungleich bedeutendere Änderungen der Eigenschaften der betreffenden Elemente sich einstellen, als sonst bei irgend einem Schritte von einem Elemente zum unmittelbar folgenden. Dabei handelt es sich beim Übergange von *C* zu *N* und von *Si* zu *P* mehr um eine „Unstetigkeit“ der physikalischen, beim Übergange von *F* zu *Na* und von *Cl* zu *K* mehr um eine solche der chemischen Eigenschaften. Im weiteren Verlaufe der Reihe der Elemente verschwindet nun jene erste Unstetigkeit; ja dort,

wo man dieselbe erwarten sollte, zeigt sich das Gegenteil: statt einer „sprunghaften" Änderung gewisser Eigenschaften (z. B. der Schmelzbarkeit) tritt eine relative Konstanz dieser Eigenschaften ein, und in auffallendem Gegensatze zu allen bisher beobachteten Regelmässigkeiten hält diese Konstanz gar noch über eine ganze Reihe weiterer Elemente an. War bisher das „Untereinander", zweier Elemente im „Systeme" für die Bildung natürlicher Familien ausschlaggebend, so wird es jetzt fast plötzlich das „Nebeneinander" und alle Versuche des Eingliederns dieser Elemente in das durch die beiden ersten Perioden festgelegte Schema erweisen sich teils als vergeblich (: ***Fe, Ni,*** *Co.*) teils als erkünstelt (: ***Cr, Mn.***). Solche Betrachtungen legen die Vermutung nahe, dass jene erste Unstetigkeit aus keinem anderen Grunde verschwindet, als weil in die „Lücke", dieselbe ausgleichend, eine ganze Reihe von Elementen sich einschiebt, denen eben deshalb in den beiden ersten Perioden keine „Typen" entsprechen. Eine glänzende Bestätigung findet diese Vermutung in der Verfolgung der „zweiten Unstetigkeit"; dieselbe wiederholt sich zwar zwischen ***Br*** und ***Rb*** und zwischen ***J*** und *Cs*, jedoch statt nach je sieben Elementen wie bisher jetzt plötzlich erst nach je 17 Elementen. Ganz die gleiche Erscheinung zeigen überhaupt alle Eigenschaften der Elemente, deren „Periodizität" zahlenmässig sicher festgelegt ist. So umfassen z. B. auch die zwei ersten Perioden der „Atomvolume" der Elemente je nur sieben Glieder, während die dritte und vierte Periode deren je 17 umfassen. Zugleich ist dadurch auch die Anzahl der eingeschobenen Elemente auf zehn festgelegt.

Bei den bisherigen Betrachtungen habe ich allerdings zunächst von der Gruppe der sogenannten Edelgase abgesehen, da die Atomgewichte, wenigstens einiger derselben, noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgelegt sind. Versucht man deshalb nun einmal, diese Edelgase ohne Rücksicht auf ihre Atomgewichte lediglich nach ihren Eigenschaften dem bisher skizzierten Systeme einzureihen, so bleibt für dieselben eigentlich kein anderer Platz übrig, als eben jene „zweiten Lücken", welche je durch zwei „chemische Extreme" begrenzt werden. Das heisst mit anderen Worten, diese chemisch völlig indifferenten Gase können zunächst, ohne den ganzen Bau zu stören, nirgends anders untergebracht werden, als eben dort, wo sie gleichsam als 0 den Übergang von + zu — darstellen. Findet man dazu nun, dass die Atomgewichte dieser Edelgase selbst — soweit diese Atomgewichte als mit einiger Sicherheit festgelegt angesehen werden können — unverkennbar auf den eben charakterisierten Platz hinweisen, so dürfte vielleicht die Ver-

Das periodische System der Elemente.

H 1	*He* 4	*Li* 7	*Be* 9·1	*B* 11	*C* 12	→										*N* 14	*O* 16	*F* 19
	Ne 20	*Na* 23	*Mg* 24·4	*Al* 27·1	*Si* 28·4	→										*P* 31·0	*S* 32·1	*Cl* 35·5
	Ar 40	*K* 39·1	*Ca* 40	*Sc* 44·1	*Ti* 48·1	*V* 51·2	*Cr* 52·1	*Mn* 55·0	*Fe* 56	*Ni* 58·7	*Co* 59	*Cu* 63·6	*Zn* 65·4	*Ga* 70	*Ge* 72	*As* 75	*Se* 79·1	*Br* 80·0
	Kr ?	*Rb* 85·4	*Sr* 87·6	*Y* 89	*Zr* 90·6	*Nb* 94	*Mo* 96·0	*Ru* 102	*Rh* 103	*Pd* 106		*Ag* 107·9	*Cd* 112	*In* 114	*Sn* 118·5	*Sb* 120	*Te* 127	*J* 126·9
	X ?	*Cs* 133	*Ba* 137·4	*La* 138	*Ce* 140													
				Yb 173		*Ta* 183	*W* 184	*Os* 191	*Ir* 193	*Pt* 195	*Au* 197·2	*Hg* 200·3		*Tl* 204·1	*Pb* 206·9	*Bi* 208		
					Th 232		*U* 240											

mutung, dass Krypton ein Atomgewicht zwischen 80 und 85, Xenon ein solches von etwa 130 hat, nicht allzu kühn erscheinen.

Dem bisher Dargelegten entnehme ich die Berechtigung zur Aufstellung beifolgender Anordnung des periodischen Systems. Unzulänglichkeiten und Unsicherheiten zeigt allerdings diese neue Anordnung auch noch (vgl. z. B. ***Te—J*** und ***Ar—K***), aber dabei handelt es sich überall nur um solche Unzulänglichkeiten und Unsicherheiten, welche der alten Anordnung ebenfalls anhaften, dagegen möchte ich die Vorzüge der neuen Anordnung gegenüber der alten in folgende sechs Punkte zusammenfassen:

Erstens giebt die neue Anordnung „natürlichere“ Gruppen als die alte und nötigt nicht mehr zu gezwungenen und erkünstelten Analogien wie z. B. zwischen ***O*** und ***Cr***, ***F*** und ***Mn***, den Alkalimetallen und Gold etc.

Zweitens stimmen bei dieser Anordnung die einzelnen „Perioden“ in ihrem Umfange durchweg vollständig mit allen sicher festgelegten Perioden physikalischer oder chemischer Eigenschaften der Elemente.

Drittens gliedern sich die Elemente der sog. „letzten Spalte“ (: ***Fe***, ***Ni***, ***Co***; ***Ru***, ***Rh***, ***Pd***; ***Os***, ***Ir***, ***Pt***), welche in die alte Form des Systems überhaupt nicht hineinpassen wollten, ganz natürlich der neuen ein.

Viertens sind die Metalle und die Metalloide, welche bei der alten Anordnung durcheinander standen, bei der neuen Anordnung in zwei je unter sich zusammenhängende Gruppen gesondert.

Fünftens sind ebenso die Gebiete, in denen die Stellung der einzelnen Elemente in den senkrechten „Spalten“, bezw. in den wagerechten „Reihen“ für die Bildung natürlicher Familien ausschlaggebend ist, räumlich getrennt und durch Übergänge vermittelt.

Sechstens bietet die neue Anordnung auch noch die Möglichkeit zu Umstellungen, welche das ganze System vielleicht zu einem folgerichtigeren machen könnten. (Vgl. z. B. die in beistehender Tabelle einmal versuchsweise angeregte Umstellung der Elemente ***Ru***, ***Rh***, ***Pd***, ***Os***, ***Ir***, ***Pt***, ***Au*** und ***Hg***.)

Über die
Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbindungen.

Von

Emil Petersen.

Über diese Frage habe ich im Jahre 1897 in Band **22**, 410 dieser Zeitschrift eine Abhandlung publiziert, in welcher ich gegen eine von A. Werner und A. Miolati früher aufgestellte Regel, die zur Entscheidung der Frage mittels Bestimmung der Leitfähigkeit dienen sollte, Einwände erhob, die durch experimentelle Untersuchungen über die Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung einer Reihe von Kobalt-Ammoniakverbindungen gestützt waren. Da die genannte Regel das Zentrale in den diesbezüglichen Arbeiten von Werner und Miolati war, sich aber durch meine Untersuchungen als unhaltbar erwiesen hatte, muss es etwas auffallen, dass Herr Werner über vier Jahre gewartet hat, ohne eine Antwort zu geben. Gewiss sind diese Fragen schon jetzt im Bewusstsein der chemischen Lesewelt ziemlich stark zurückgedrängt. Nun werden sie wieder durch eine neulich stattgefundene Publikation in dieser Zeitschrift (**38**, 331) von A. Werner und Ch. Herty in Erinnerung gebracht. Obgleich die darin gegen mich gerichteten Bemerkungen nur lauter unbewiesene Postulate sind, will ich sie doch kurz beleuchten, um nicht durch Stillschweigen ihnen einen Schein von Berechtigung zu verleihen.

Herr Werner sucht meine Einwände erstens dadurch abzuschwächen, dass er meine Kompetenz auf diesem Gebiete in Abrede stellt. Er sagt, dass meine Abhandlung „ein Beweis dafür ist, dass der Autor das von ihm bearbeitete Gebiet nicht so beherrscht hat, wie es wünschenswert gewesen wäre.“ Was ist der eigentliche Sinn dieser unmotiviert überlegenen Bemerkung? Herr Werner kann doch unmöglich meinen, dass ich mich nicht in dieser Richtung äussern darf, weil ich nicht, wie er, Spezialist auf dem Gebiete der Metall-Ammoniakverbindungen bin. Übrigens hat Herr Werner keinen Schatten von Beweis dafür erbracht, dass ich dieses Gebiet nicht vollkommen hinlänglich beherrsche.

Zweitens sucht Herr Werner die Zuverlässigkeit meiner experimentellen Resultate zu verdächtigen. Es ist dies eine Anspielung, welche man nicht aussprechen sollte, wenn sie sich nicht auf nachweisbare Fehler in der Untersuchungsmethode stützt. Nur eine einzige Andeutung in dieser Richtung hat Herr Werner versucht, nämlich meine kryoskopische Arbeitsmethode anlangend; aber in seiner Wahl ist er nicht eben glücklich gewesen. Denn das von mir benutzte Verfahren ist wohlbedächtig gewählt und dürfte das für den vorliegenden Zweck einzig mögliche sein. Bei Verbindungen, die sich so schnell in Lösung ändern, wie die meisten von mir untersuchten, muss man selbstverständlich, um bei der Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen vergleichbare Zahlen zu erhalten, genau unter denselben Umständen — Zeit nach der Lösung, Temperatur und Konzentration — arbeiten. Ich habe dies erreicht, indem ich mit derselben Lösung, gleich schnell zu derselben Temperatur gebracht, fast gleichzeitig die beiden Messungen ausgeführt habe. Hätte ich die zur Gefrierpunktsmessung bestimmte Lösung im kryoskopischen Gefäss zubereitet — also zu dieser Bestimmung eine andere Lösung verwendet, als zur Leitfähigkeitsbestimmung, dann wären gewiss die dadurch entstandenen Fehler vielfach grösser geworden, als die durch „zufällige Unreinlichkeiten des Gefässes“ hervorgebrachten. Wenn Herr Werner sagt, dass ich „gar keine Rücksicht“ darauf genommen habe, dass die Ionenzahl in wässeriger Lösung für die meisten Verbindungen rasch wächst, und dass daher die von mir berechneten α-Werte unrichtig sind, so ist diese Äusserung geradezu erstaunlich! Ich habe wiederholt auf die Veränderlichkeit der Lösungen mit der Zeit u. s. w. hingewiesen, ich habe meine Arbeitsmethode darauf eingerichtet und betont, dass die Resultate selbstverständlich nur für den augenblicklichen Zustand der Lösung gültig sind. Für diesen sind aber die Zahlen zuverlässig, weil sie in den beiden Versuchreihen mit denselben Lösungen unter denselben äusseren Umständen bestimmt sind, der gefundene α-Wert also dem zugehörigen i-Wert entspricht, was selbstverständlich eine Bedingung für die korrekte Berechnung von k (Ionenzahl) in der Gleichung $i = 1 + (k - 1)\alpha$ ist. Nur die Kombination beider Arten von Messungen vermag zuverlässige Aufklärung über die Ionenzahl in der Lösung zu geben. Letzteres ist so einleuchtend, dass man es nur auszusprechen braucht, um es zu allgemeiner Anerkennung zu bringen. Auch Herr Werner giebt zu, dass „theoretisch“ hiergegen nichts einzuwenden ist, sondern nur „praktisch“, nämlich betreffend meiner Arbeitsmethode; mit welcher Befugnis haben wir oben gesehen.

Übrigens finde ich keine Veranlassung, auf die Details in den neuen Messungen von den Herren Werner und Herty, die nicht wesentlich Neues gebracht haben, näher einzugehen. Für einige der Verbindungen geben sie niedrigere i-Werte an, als die von mir gefundenen. Sie stellen die Zahlen einfach dahin, ganz ohne näheres über die verwendete Arbeitsmethode mitzuteilen, was eben hier zur Beurteilung des Wertes der Zahlen so notwendig wäre. Das nennen sie meine Bestimmungen „beleuchten“ und „glauben dadurch nachgewiesen zu haben, dass die unseren Arbeiten entgegengestellten Versuche von Petersen nicht so ausgeführt worden sind, dass sie irgend einem Punkte unseren früheren Entwickelungen Abbruch thun könnten.“ — Ich enthalte mich, einer solchen Art von Gegenkritik mit ihren rechten Namen zu bezeichnen. Wenn die Herren Werner und Herty aus dem Umstand, dass ich für Dibromoäthylendiaminkobaltnitrat einen grösseren i-Wert als für Dichloroäthylendiaminkobaltbromid gefunden habe, folgern, dass die Bestimmungen „wertlos“ sind, darf man wohl fragen warum? Doch wohl nicht, weil sie mit vorausgefassten Anschauungen über „Konstitution“ oder dergleichen nicht stimmen. Nein, was in diesem Zusammenhang wertlos ist, das sind blosse Angaben von Zahlen ohne nähere Mitteilung darüber, wie sie gefunden worden sind.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Werner und Herty stimmen für die beständigeren Salze mit den früher von mir gefundenen leidlich gut überein, mit einer Ausnahme, die unten erwähnt werden soll. Dass bei Salzen, die sich schnell so bedeutend in wässeriger Lösung verändern, bei verschiedenen Beobachtern unter verschiedenen Umständen Abweichungen vorkommen können, ist nicht sehr merkwürdig. So wächst z. B. für das Dichrochlorid (Dichloroaquotriamminkobaltchlorid) nach Werners und Hertys neuesten Messungen die molekulare Leitfähigkeit in 2 Minuten bei 0^0 um 43 %, für einige der Platinverbindungen noch mehr; es scheint mir daher ganz überflüssig, dass die Herren Werner und Herty hier meine Zahlen mit einem ! citieren. Nur für das Platinamminchlorid [1]) kann die grosse Differenz in den Bestimmungen nicht in dieser Weise erklärt werden, und es bleibt wohl hier kaum eine andere Erklärung übrig, als dass wir nicht mit identischen Salzen gearbeitet haben. Das von mir benutzte Präparat war von Herrn Prof. S. M. Jörgensen kurz vor der Untersuchung dargestellt und von ihm analysiert worden.

Ich wiederhole, dass nur gleichzeitig vorgenommene Messungen der

---

[1]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 135 und diese Zeitschr. **38**, 351 (1900).

Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung (oder sonstige Bestimmung des osmotischen Druckes) mit derselben Lösung unter denselben äusseren Umständen wirklich vergleichbare Zahlen geben und zur Aufklärung über die augenblickliche Ionenanzahl in der Lösung dienen können. Dass auch dabei die Versuchsresultate etwas verschieden interpretiert werden können, habe ich später anderswo gezeigt[1]). Über den ursprünglichen Ionenzustand in den Verbindungen oder die „Konstitution" derselben können die Messungen nichts bestimmtes entscheiden. Noch weniger ist dies mit den Leitfähigkeitsmessungen allein der Fall, und die Wernersche Regel ist dazu ganz unzulänglich. Herrn Werners Behauptung, dass „bis jetzt kein Fall bekannt geworden ist, in dem unsere einfache empirische Regel sich als ungenügend erwiesen hat", kann nur dadurch aufrecht gehalten werden, dass er einfach postuliert, meine derselben entgegenstehenden Bestimmungen können bei der Beurteilung nicht in Frage kommen. Leider bleibt die Motivierung dieser Nichtbeachtung ganz aus.

---

[1]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, **136**.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, Oktober **1901.**

Referate.

20. Über den Zustand der salpetrigen Säure in wässerigen Lösungen von A. W. Saposchnikow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (5) 375—381. 1900). Vorläufige Mitteilung. Ausgehend von der Thatsache, dass sowohl die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt, sowie umgekehrt letztere zwei Salpetersäure bilden, versuchte der Verfasser, die Gleichgewichtskonstante des Systems $3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$ nach der Formel $C_1^3 = KC_2^2C_3^2$ zu bestimmen. Hierin bedeuten C_1 die Konzentration der salpetrigen Säure, C_2 die der H-, bezw. der NO_3-Ionen der Salpetersäure und C_3 die des Stickoxyds. Die Formel nimmt infolge der Konstanz von C_3 die Form $\frac{C_1^3}{C_2^2} = K$ an. Die Schwankungen dieser Konstante sind so erheblich, dass von einer Konstanz nicht die Rede sein kann. Weitere Untersuchungen über die Konzentrationsverteilung der salpetrigen Säure zwischen Wasser und Chloroform ergaben noch keine zu irgend welchen Schlüssen berechtigenden Resultate. *M. Herschkowitsch.*

---

21. Über einige Oxycellulosen und das Molekulargewicht der Cellulose von A. Nastjukow (Journ. d. Russ. Phys-Chem. Ges. **32,** (7) 543—550. 1900). Durch Oxydation reiner Cellulose (Filtrierpapier) mittels Chlorkalk-, bezw. Kaliumpermanganatlösung erhielt der Verf. zwei verschiedene Oxycellulosen, namentlich kommt im ersten Falle auf je vier oder sechs Gruppen von $C_6H_{10}O_5$ ein Atom Sauerstoff, im zweiten Teile zwei Atome. Beide Oxycellulosen reduzieren die Fehlingsche Lösung, reagieren mit Phenylhydrazin und sind in Natronlauge löslich, ohne die reduzierende Eigenschaft zu verlieren. Die mit Kaliumpermanganat erhaltene Oxycellulose zerfällt beim Erhitzen mit einer 5 °/₀ alkoholischen Natronlösung in eine lösliche und eine unlösliche Modifikation; letztere besitzt die reduzierende Eigenschaft nicht. Das Molekulargewicht der Cellulose, berechnet aus der Siedepunktserhöhung des entsprechenden Essigesters, ergiebt sich zu etwa 6000, d. h. etwa 39 bis $40 \times C_6H_{10}O_5$. *M. Herschkowitsch.*

---

22. Über den Dampfdruck von Salzlösungen in wässerigem Alkohol von M. S. Wrewsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (7) 593—609. 1900). Die Resultate dieser sehr interessanten Untersuchung, die der Verf. zur Unterstützung der Hydrattheorie auszunutzen sucht, sind folgende: 1. Der Gesamtdruck nimmt mit zunehmendem Salzgehalt zu, wie aus den folgenden Druckangaben für eine Kaliumkarbonatlösung in 24·3 °/₀ Methylalkohol zu sehen ist.

t^0	0	1	2	3 Mol K_2CO_3
18·4	32·9	39·5	48·0	57·3
65·9	365·8	413·7	481·6	550·3 .

2. Der Einfluss der Salze auf die Erhöhung des Gesamtdruckes setzt sich aus den

Basen und Säuren additiv zusammen. Je stärker die Base, und je schwächer die Säure ist, desto grösser wird der in Rede stehende Einfluss des Salzes.

Aus theoretischen Erwägungen, die darauf basieren, dass mit zunehmendem Gehalt an Salz die Lösung schliesslich in zwei Phasen mit sehr ungleichem Gehalt an Alkohol und Salz zerfällt, wobei jedoch bekanntlich die Teildrucke der einzelnen Bestandteile in beiden Phasen gleich sein müssen, schliesst der Verf., dass ein Zusatz von in Alkohol unlöslichem Salz den Dampfdruck des Wassers erniedrigt, dagegen den des Alkohols erhöht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

M. Herschkowitsch.

---

23. Peroxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums. Thermo-chemische Untersuchung von L. Pissarschewsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (7) 609—627. 1900). Die Wärmetönung bei der Bildung der Peroxyde aus den entsprechenden Oxydhydraten und Sauerstoff beträgt für ZrO_3 — 217·86, CeO_3 — 203·92 ThO_3 — 142·90 Kal.

M. Herschkowitsch.

---

24. Über die Verseifung von Äthylnitrat durch Wasser von E. Biron (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (8) 656—667. 1900). Verfasser kommt zum Schluss, dass bei Verseifungsversuchen mit Estern starker Säuren der katalytische Einfluss der während der Reaktion immer frei werdenden Säure zu berücksichtigen ist.

M. Herschkowitsch.

---

25. Über die Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat von E. Biron (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (8) 667—673. 1900). Ohne jedes Lösungsmittel verläuft die Reaktion recht glatt nach dem Schema $C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ$. Ist Wasser als Lösungsmittel zugegen, so entstehen neben dem Äthylnitrat freie Salpetersäure und Alkohol in wechselnden Mengen; so wurden in einem Versuche etwa 72 %, in einem anderen nur 48 % des Äthylnitrats in Alkohol und Salpetersäure zersetzt. Wird Alkohol als Lösungsmittel genommen, so verläuft die Reaktion so, dass sich neben Äthylnitrat Salpetersäure und Äther bilden. Diesen unzweifelhaft interessanten Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaktion, was zu mancherlei interessanten Versuchen Anlass giebt, sucht Verfasser auf den „status nascendi" zurückzuführen, indem er annimmt, dass, obwohl Wasser, bezw. Alkohol für sich auf das zuerst entstehende Produkt (Äthylnitrat) nicht merklich einwirken, eine solche, und zwar sehr energische Einwirkung stattfindet, wenn das Äthylnitrat in status nascendi sich befindet. Verfasser führt des weiteren in Form von Vermutungen aus, dass der status nascendi die Ursache der grösseren Geschwindigkeit der Ionenreaktionen, sowie auch des Zustandekommens der katalytischen Erscheinungen sei.

M. Herschkowitsch.

---

26. Über Jodkalium-Quecksilberdoppelsalze von W. Pawlow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (8) 732—741. 1900). Aus einer wässerigen Lösung, die auf 2 Mole Jodkalium 1 Mol Quecksilberjodid enthielt, konnte Verf. durch vorsichtiges Auskrystallisierenlassen im Exsikkator erst Krystalle von der Zusammensetzung $HgJ_2 . KJ . H_2O$, und dann solche, die der Formel $HgJ_2 . 2\,KJ . 2\,H_2O$ entsprechen, erhalten. Die Krystalle der erstgenannten Formel beginnen bei etwa 104·5° zu schmelzen, lassen sich aber noch bis etwa 116·5° erwärmen. Die bei

letzterer Temperatur erhaltene homogene braune Flüssigkeit lässt sich bis ungefähr 85° abkühlen, krystallisiert dann freiwillig, wobei die Temperatur auf 104·5° steigt. Für die Krystalle der Formel $HgJ_2 . 2\,KJ . 2\,H_2O$ ist eine Schmelztemperatur nicht festgestellt worden, da das Salz mit der steigenden Temperatur sich langsam verändert. Ob wir es hier mit Doppelsalzen oder komplexen Verbindungen zu thun haben, liegen keine Versuche vor. *M. Herschkowitsch.*

Bücherschau.

Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch. Neunte umgearbeitete Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. XXVII u. 610 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1901. Preis in Leinwand geb. M. 8.60.

Nachdem der Verfasser für die Bedürfnisse des Anfängers in dem vor Kurzem angezeigten kleinen Leitfaden (**32,** 430) gesorgt hatte, konnte er sich bei der Neubearbeitung des Hauptwerkes für den Zweck der in regelmässigen kurzen Zwischenräumen nötig werdenden Neuauflage eine grössere Freiheit in der Sammlung und Darstellung der Methoden gestatten. Das Verhältnis der beiden Bücher ist nicht ein solches, dass in dem einen das fehlte, was im anderen vorhanden ist, sondern es ist ungefähr das zwischen einer Hand- und einer Hauptbibliothek. Während das kleine Buch für einen beschränkten Kreis von Aufgaben das Nötige und Praktische bringt, giebt das grosse den Gegenstand in einiger Abrundung, womöglich prinzipiell erschöpfend. Es wird also in erster Linie dem in selbständiger Arbeit begriffenen Forscher und Techniker willkommen und hilfreich sein, während das kleine Buch dem Anfänger seine Schritte erleichtert und ihn an exaktes Messen und Rechnen gewöhnt. Hat aber der Anfänger von vornherein eine weitergehende wissenschaftliche Ausbildung in Aussicht genommen, so wird er sich mit Vorteil alsbald des „Lehrbuches“ bedienen können, aus dem er jeweils die in Betracht kommenden Stellen heraussuchen wird.

Einem Buche wie das vorliegende gegenüber darf der Berichterstatter sich darauf beschränken, von etwaigen Änderungen und Neueinrichtungen Nachricht zu geben, da eine Kritik nicht in Frage kommt. Daher soll nur noch erwähnt werden, dass wie früher als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte $O = 16$ gewählt worden ist. Diese Wahl ist also bisher überall erfolgt, wo es auf die genauen Zahlenwerte dieser Konstanten wirklich ankommt, und sie ist fast nur von solchen abgelehnt worden, die sich mit mehr oder weniger groben Annäherungsrechnungen begnügen. *W. O.*

Die chemische Technologie der Brennstoffe von F. Fischer. II. Presskohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen. (Zugl. 60. Lief. von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie.) B. VIII + 379 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis M. 15.

Die Darstellung der im Titel genannten Kapitel ist vom technischen Standpunkte aus sehr umfassend und anscheinend vollständig. Das Buch wird demgemäss in dieser Richtung sich als sehr nützlich und brauchbar erweisen.

Neben den technischen Fragen, deren Bedeutung sehr hoch anzuschlagen ist, da es sich ja hier um die Energiequelle fast aller technischer Betriebe han-

delt, treten bei den hier behandelten Vorgängen aber noch wissenschaftliche auf, die sich kurz in das Problem der Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammenfassen lassen. Es ist sehr merkwürdig, wie wenig entwickelt nach dieser Seite die ganze Angelegenheit ist. Dies kommt in dem wenig befriedigenden Einleitungskapitel S. 195 ff. des vorliegenden Werkes zur Geltung, wo sich nur Zahlenangaben ohne Zusammenhang und Kritik finden, und wo auch nicht einmal ein Versuch gemacht worden ist, die massgebenden Gesetze über das chemische Gleichgewicht und dessen Verschiebung mit der Temperatur als Führer durch das Labyrinth zu benutzen. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. Neunte Auflage Zweiter Band, karbocyklische und heterocyklische Verbindungen von R. Anschütz und G. Schröter. XIX + 809 S. Bonn, Fr. Cohen 1901. Preis M. 15.—; geb. M. 16.50.

Dem ersten Teile der organischen Chemie, der vor einiger Zeit angezeigt worden ist, lassen die Verff. jetzt den zweiten folgen, der die neunte Auflage abschliesst. Bezüglich des allgemeinen Charakters des weitverbreiteten Werkes ist auf die früheren Besprechungen zu verweisen; zu erwähnen ist, dass wieder das vom verstorbenen V. von Richter in den letzten von ihm besorgten Ausgaben eingeführte wichtige Hilfsmittel zur Herstellung eines guten Lehrbuches angewendet worden ist, indem die Verff. einzelne Kapitel solchen Fachgenossen zur Durchsicht vorgelegt haben, welche durch experimentelle Arbeiten mit den fraglichen Gebieten besonders vertraut waren. Einer weiteren Empfehlung bedarf auch dieser Band nicht. *W. O.*

Über anorganische Kolloide von A. Lottermoser. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge V, 5/6. Stuttgart, F. Encke 1901. Preis M. 2.40.

Das Heftchen enthält eine recht umfassende Zusammenstellung der Litteratur über den im Titel genannten Gegenstand unter unverhältnismässigem Hervortreten der eigenen Arbeiten des Verfassers. So wird beispielsweise die ausgezeichnete Darstellungsmethode der kolloidalen Metalle von Bredig auf weniger als einer Seite erledigt und der umfassenden und interessanten Forschungen desselben über die katalytischen Eigenschaften der kolloidalen Metalle gar nicht gedacht, während der Verf. zahlreiche von ihm angestellte einzelne Versuche von nicht eben hervorragender Wichtigkeit in aller Ausführlichkeit schildert. *W. O.*

Die elektrischen Verbrauchsmesser der Neuzeit für den praktischen Gebrauch dargestellt von J. Zacharias. VII + 351 S. Halle a./S., W. Knapp 1901. Preis M. 15.

Das hübsch ausgestattete Buch enthält die Beschreibung einer Anzahl der gegenwärtig gebräuchlichsten Zähler für Strom und Energie und eine Zusammenstellung der bisher in diesem Gebiete erteilten deutschen Patente. Es wird mit Nutzen von denen zu Rate gezogen werden, welche derartige Apparate aufzustellen und zu überwachen haben. *W. O.*

Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme[1]).

Von

Rud. Wegscheider.

Vor einiger Zeit[2]) habe ich gezeigt, wie die die Reaktionsgeschwindigkeit betreffenden Fragen bei nebeneinander verlaufenden Reaktionen in homogenen Systemen behandelt werden können. Im folgenden will ich mich mit Beziehungen zwischen der chemischen Kinetik und der Gleichgewichtslehre homogener Systeme beschäftigen, insbesondere für den Fall, dass mehrere zu Gleichgewichten führende Reaktionen nebeneinander stattfinden.

Zwar sind verwickeltere Fälle von simultanen Gleichgewichten, die sich mit messbarer Geschwindigkeit einstellen, noch kaum untersucht. Ich sehe mich aber doch veranlasst, diesem Gegenstande näher zu treten, da derartige Probleme immerhin schon bei theoretischen Erörterungen in Betracht gezogen worden sind. Insbesondere hat Hans Euler[3]) eine Theorie der Katalyse veröffentlicht, welche ihn zu weittragenden Schlüssen veranlasste, z. B. zu dem, dass sich eine Aussicht eröffne, Geschwindigkeitskonstanten aus Gleichgewichtskoëffizienten zu berechnen. Mir scheinen seine Darlegungen keineswegs einwandfrei. Bei der Wichtigkeit der Sache will ich daher klarzulegen versuchen, in welchen Punkten Euler nach meiner Meinung geirrt hat, und daran anschliessend eine Darstellung der Beziehungen zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten geben, wie sie sich aus den gegenwärtig herrschenden theoretischen Anschauungen ergiebt. Hierbei wird sich Veranlassung finden, die Grundlagen der Thermodynamik chemischer Vorgänge einer Erörterung zu unterziehen.

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse **110**, Abt. IIa, Juni 1901.

[2]) Monatshefte für Chemie **21**, 693; diese Zeitschr. **35**, 513 (1900).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3202 (1900).

I. Die Eulersche Ableitung.

Euler beschäftigt sich insbesondere mit der Wechselwirkung zwischen Säure, Alkohol, Ester und Wasser. Er nimmt an, dass diese Körper teilweise ionisiert seien (beim Äthylacetat unter Bildung der Ionen CH_3CO und OC_2H_5). Hierdurch wird die Einwirkung von Wasser auf die Ester analog der hydrolytischen Spaltung von Salzen in Säure und Basis. Aus dieser Annahme leitet er für die Geschwindigkeit der Esterverseifung unter Berücksichtigung der Gegenreaktion (Esterbildung) die Gleichung ab:

$$-\frac{dE}{dt} = \varkappa\{[CH_3CO][C_2H_5O]\times[H][OH] - \\ -[C_2H_5O][H]\times[CH_3CO][OH]\},$$

wo $[CH_3CO]$ u. s. w. die Konzentrationen der CH_3CO-Ionen u. s. w. bedeuten. In Worten drückt er diese Gleichung so aus: „Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz der Ionenprodukte der in den beiden entgegengesetzten Richtungen reagierenden Körper.“

Die erwähnten Konzentrationen treten bei seiner Ableitung in die Gleichung dadurch ein, dass die Gleichungen für die Dissociationsgleichgewichte des Äthylalkohols, des Äthylacetats, der Essigsäure und des Wassers benutzt werden. Indem er diese Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion zwischen Wasser, Ester, Säure und Alkohol einführt, macht er die Annahme, dass die Gleichgewichtsbedingungen für die vier Dissociationen in jedem Augenblicke erfüllt sind, dass also diese vier Gleichgewichte sich mit unendlich grosser Geschwindigkeit einstellen.

Euler scheint vorauszusetzen, dass beispielsweise das $[CH_3CO]$ links vom Minuszeichen in der Klammer verschieden sei von dem $[CH_3CO]$ rechts vom Minuszeichen, indem das eine die aus dem Ester, das andere die aus der Säure entstandenen CH_3CO-Ionen bedeuten soll. Diese Voraussetzung ist aber irrig; die $[CH_3CO]$ u. s. w. bedeuten links und rechts vom Minuszeichen in der Klammer die Gesamtkonzentrationen der CH_3CO-Ionen u. s. w. in der Lösung und haben daher links und rechts vom Minuszeichen denselben Wert. Die Klammer ist also identisch Null, und daher ergiebt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null[1]). Dieses Resultat widerspricht aber der Erfahrung, derzufolge die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit erfolgt.

---

[1]) Demgemäss ist auch die von Euler (loc. cit. und diese Zeitschr. **36**, 648. 1901) gegebene Gleichung:

$$[CH_3CO][C_2H_5O]\times[H][OH] = [C_2H_5O][H]\times[CH_3CO][OH]$$

eine selbstverständliche Identität.

Dass die $[CH_3CO]$ u. s. w. in den Dissociationsgleichgewichten die Gesamtkonzentration der betreffenden Ionenarten bedeuten, ergiebt sich sowohl aus der thermodynamischen, wie aus der kinetischen Begründung der Gleichgewichtsformel. Das ist auch immer so aufgefasst worden. Nur aus dieser Auffassung der Ionenkonzentrationen heraus wurde beispielsweise die Dissociationsverminderung der Salze (im weitesten Sinne) beim Zusatz gleichioniger Salze abgeleitet. Würde in der Gleichgewichtsbedingung für die Dissociation der Essigsäure:

$$k = \frac{C_{CH_3COO} C_H}{C_{CH_3COOH}}.$$

C_H sich bloss auf die aus der Essigsäure entstehenden H-Ionen beziehen, so wäre der Zusatz von Salzsäure ohne Einfluss auf den Dissociationsgrad.

Da sonach die eingangs mitgeteilte Eulersche Formel bei richtiger Deutung zu einem der Erfahrung widersprechenden Ergebnis führt, muss die Frage aufgeworfen werden, ob nicht in den Voraussetzungen ein Fehler liegt. In der That liegt der Fehler darin, dass Euler annimmt, dass die vier Dissociationsgleichgewichte für Ester, Wasser, Säure und Alkohol sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen.

Man hat nach Euler im System acht Molekelarten: $CH_3COOC_2H_5$, C_2H_5OH, CH_3COOH, H_2O und die Ionen CH_3CO, OC_2H_5, H und OH. Bezeichnet man die Konzentrationen dieser Molekelarten der Reihe nach mit c_1 bis c_8, so müssen diese Konzentrationen zunächst drei Gleichungen erfüllen, welche das Gesetz der Erhaltung der Masse ausdrücken:

$$c_1 + c_3 + c_5 = A_1,$$
$$c_1 + c_2 + c_6 = A_2,$$
$$c_3 + c_4 + c_8 = A_3.$$

Ferner muss die stöchiometrische Beziehung:

$$c_2 + c_4 + c_7 = A_2 + A_3 - A_1,$$

oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Bedingung für die Gleichheit der Zahl der positiven und negativen Ionen:

$$c_5 + c_7 = c_6 + c_8$$

erfüllt sein.

Nimmt man nun ausserdem die vier Bedingungen für die Dissociationsgleichgewichte als in jedem Augenblicke erfüllt an, so hat man im ganzen acht voneinander und von der Zeit unabhängige Gleichungen, mit deren Hilfe man für die acht Konzentrationen von der Zeit unabhängige (nur von der Konstanten A und den Gleichgewichtskoëffizienten abhängige) Werte erhält.

Unter den gemachten Voraussetzungen können also die Konzentrationen nicht von der Zeit abhängen. Vom Standpunkte der Reaktionskinetik bedeutet das, dass die zwei in dem System mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen keine endlichen Änderungen der Konzentrationen hervorrufen können, da die mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen etwaige Änderungen im Sinne der langsamer verlaufenden Reaktionen sofort rückgängig machen. Diese Verhältnisse werden im Abschnitt IV noch an einem einfacheren Beispiele erörtert werden.

Fasst man die Esterverseifung als Hydrolyse eines Salzes auf, so ergiebt sich schon aus der bekannten Formel $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$, dass die Hydrolyse durch die Annahme von vier bestehenden Dissociationsgleichgewichten bereits vollständig bestimmt ist.

Das gleiche würde auch noch gelten, wenn man die von Euler in einer späteren Abhandlung[1]) gemachte Annahme heranziehen würde, dass auch die Ionen CH_3COO' und $C_2H_5^{\cdot}$ im System vorhanden sind. Dann würde sich sowohl die Zahl der Ionenarten, als auch die der unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen um zwei vermehren.

Die von Euler an seine Ableitung geknüpften Folgerungen, insbesondere auch die Berechenbarkeit von Geschwindigkeitskonstanten aus Gleichgewichtskoëffizienten, werden hiermit hinfällig.

Hiermit soll nicht gesagt sein, dass der Versuch Eulers, die Bildung und Verseifung der Ester auf Ionenreaktionen zurückzuführen, unberechtigt sei[2]). Nur darf man nicht annehmen, dass alle Dissociationsgleichgewichte sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen, und darf daher die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen nicht in die Geschwindigkeitsgleichung für die Esterverseifung einführen.

Wie die Annahme von Ionenreaktionen mathematisch behandelt werden könnte, ergiebt sich aus meiner eingangs erwähnten Abhandlung über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. Die rechnerischen Schwierigkeiten wären allerdings sehr bedeutend.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 409 (1901).

[2]) Für diesen Gedanken beansprucht Zengelis (Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 198. 1901) die Priorität.

II. Die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten bei simultanen Gleichgewichten in homogenen Systemen.

Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten können in der Regel nur in Betracht kommen, wenn in einem System Vorgänge möglich sind, die nach beiden Richtungen verlaufen (Gegenwirkungen)[1]. Tritt in einem System nur ein zu einem Gleichgewichte führendes Reaktionspaar auf, so ist bekanntlich der Gleichgewichtskoëffizient gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten. Dasselbe gilt auch noch, wenn in einem System mehrere derartige Reaktionspaare stattfinden, die hinsichtlich der daran beteiligten Molekelarten völlig verschieden sind. Dann haben die verschiedenen Gleichgewichte keinen Einfluss aufeinander, insofern nicht etwa eine Änderung des Mediums anzunehmen ist.

Dagegen ist bisher die Frage nicht untersucht worden, ob diese Beziehung auch noch gelten muss, wenn mehrere Gegenwirkungen nebeneinander stattfinden, die hinsichtlich der beteiligten Molekelarten nicht völlig voneinander verschieden sind. Euler hat in der eingangs erwähnten Abhandlung[2]) die erwähnte Beziehung auch in diesem Falle als gültig vorausgesetzt. Es ist aber leicht einzusehen, dass diese Beziehung in dem jetzt in Rede stehenden Falle nicht notwendig erfüllt sein muss.

Um dies zu zeigen, sollen zwei simultane Gleichgewichte betrachtet werden, deren Reaktionsgleichungen eine Molekelart gemeinsam haben. Die Reaktionsgleichungen seien:

$$n_1 M_1 + X \rightleftarrows Y \text{ und } o_1 M_1 + Z \rightleftarrows U.$$

Darin bedeuten M_1 die beiden Gleichgewichten gemeinsame Molekelart, X, Y, Z und U Molekelarten oder Komplexe von Molekelarten, die untereinander völlig verschieden sind oder auch gemeinsame Molekelarten enthalten können. Nur soll die Molekelart M_1 nicht auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung denselben Koëffizienten haben.

Bezeichnet C_1 die Konzentration von M_1 beim Gleichgewichte, C_x das Produkt der Konzentrationen der in X enthaltenen Molekelarten, erhoben zu den durch die stöchiometrischen Koëffizienten angegebenen Potenzen, und seien C_y, C_z, C_u die analogen Produkte für die Komplexe Y, Z und U, so hat man die Gleichgewichtsbedingungen:

---

[1]) Eine Einschränkung dieses Satzes wird sich aus dem folgenden ergeben.
[2]) S. 3203.



$$K_1 = \frac{C_y}{C_1^{n_1} C_x}, \tag{1}$$

und:
$$K_2 = \frac{C_n}{C_1^{o_1} C_z}. \tag{2}$$

Nach dem Begriff der Reaktionsgleichungen hat $(n_1 M_1 + X)$ dieselbe elementare Zusammensetzung wie Y, ferner $(o_1 M_1 + Z)$ dieselbe elementare Zusammensetzung wie U. Daher hat auch $(n_1 - o_1) M_1 + X - Z$ dieselbe elementare Zusammensetzung wie $Y - U$, oder $(n_1 - o_1) M_1 + X + U$ dieselbe Zusammensetzung wie $Y + Z$. Man kann daher in dem System auch das Reaktionspaar:

$$(n_1 - o_1) M_1 + X + U \rightleftarrows Y + Z$$

annehmen. Für dieses lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_y C_z}{C_1^{n_1 - o_1} C_x C_y} = K_3. \tag{3}$$

Wenn nun die Gleichgewichtsbedingungen (1) und (2) erfüllt sind, so hat auch:
$$\frac{C_y C_z}{C_1^{n_1 - o_1} C_x C_u} = \frac{K_1}{K_2}$$

einen konstanten Wert. Es herrscht daher hinsichtlich des dritten Reaktionspaares notwendigerweise Gleichgewicht, wenn hinsichtlich der beiden ersten Reaktionspaare Gleichgewicht herrscht.

Das Vorhandensein von zwei simultanen Gleichgewichten, welche eine Molekelart gemeinsam haben, bedingt also immer das Vorhandensein eines dritten Gleichgewichtes, dessen Konstante durch die beiden anderen Gleichgewichtskoëffizienten bestimmt ist.

Für diesen Fall soll nun die Beziehung zwischen den Gleichgewichtskoëffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen behandelt werden. Zum Gleichgewicht ist offenbar notwendig und hinreichend, dass die Mengen von M_1, X, Y, Z und U konstant bleiben (sich mit der Zeit nicht ändern).

Diese Konstanz tritt aber nicht nur ein, wenn jedes einzelne Reaktionspaar für sich allein die Konzentrationen unverändert lässt, sondern auch dann, wenn zwar jedes Reaktionspaar eine Konzentrationsänderung bewirkt, aber die drei Konzentrationsänderungen sich gegenseitig aufheben. Beispielsweise könnte das erste Reaktionspaar in der Zeiteinheit einen bestimmten Bruchteil des Formelgewichtes des Komplexes $n_1 M_1 + X$ in Y verwandeln, und das zweite Reaktionspaar in derselben Zeit denselben Bruchteil des Formelgewichtes des Komplexes U in $o_1 M_1 + Z$ umwandeln. Das dritte Reaktionspaar könnte gleichzeitig dieselben Quantitäten von Y und Z in $(n_1 - o_1) M_1$, X und U verwandeln.

Die durch die drei Reaktionspaare in der Zeiteinheit gebildeten Mengen der vorhandenen Stoffe können dann ausgedrückt werden durch:

	M_1	X	Y	Z	U
1. Reaktionspaar	$-\alpha n_1 M_1$	$-\alpha X$	αY	0	0
2. „	$\alpha o_1 M_1$	0	0	αZ	$-\alpha U$
3. „	$\alpha(n_1 - o_1) M_1$	αX	$-\alpha Y$	$-\alpha Z$	αU

Man sieht, dass bei dieser Annahme im ganzen keine Konzentrationsänderung eintritt, also Gleichgewicht herrscht. Man sieht ferner, dass auch Gleichgewichte ohne eigentliche Reaktionen mit Gegenwirkungen denkbar sind. Nimmt man nämlich an, dass bloss die Reaktionen:

$n_1 M_1 + X \rightarrow Y$, $U \rightarrow Z + o_1 M_1$ und $Y + Z \rightarrow X + U + (n_1 - o_1) M_1$

ohne die betreffenden Gegenreaktionen stattfinden, so ist in derselben Weise ein Gleichgewicht möglich.

Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten der sechs Reaktionen mit k_1 bis k_6, so sind bei der besprochenen Art von Gleichgewicht die Gleichungen:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2}, \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4}, \quad K_3 = \frac{k_5}{k_6}$$

nicht erfüllt.

Ein Gleichgewicht dieser Art ist durchaus möglich. Auf Reaktionen, welche in homogenen Systemen ohne Änderung der Zusammensetzung des Systems erfolgen, lässt sich kein Perpetuum mobile gründen, ebensowenig wie auf die Bewegungen, welche die kinetische Theorie der Aggregatzustände in allen Körpern annimmt.

Für die Ermittelung der Beziehung zwischen den Gleichgewichtskoëffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten können ebenso wie bei einzelnen, so auch bei simultanen Gleichgewichten nur die Gesetze der chemischen Kinetik benutzt werden. Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt. Dagegen lassen sich aus den Gesetzen der chemischen Kinetik in allen Fällen Gleichgewichtsbedingungen ableiten, in denen die Geschwindigkeitskonstanten vorkommen. Die Beziehung zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten ergiebt sich dann, indem man in den thermodynamischen Gleichgewichtsformeln die durch die Kinetik gelieferten Werte der Gleichgewichtskonzentrationen einsetzt. Es soll daher nunmehr die kinetische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen besprochen werden.

III. Kinetische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen.

Zur Ermittelung der Gleichgewichtsbedingungen aus den Gesetzen der Kinetik können zwei Wege dienen:

1. Man integriert die Geschwindigkeitsgleichungen und erhält dadurch die jeweiligen Konzentrationen der vorhandenen Molekelarten als Funktionen der Zeit. Die Konzentrationen beim Gleichgewichte sind nun jene Konzentrationen, welche sich nach unendlich langer Zeit einstellen. Setzt man also in den Ausdrücken für die Konzentrationen die Zeit gleich unendlich, so erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen als Funktionen der Anfangskonzentrationen und der Geschwindigkeitskonstanten. Mit Hilfe der so ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen lässt sich dann der Gleichgewichtskoëffizient als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten ausdrücken.

2. Viel einfacher erhält man die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen auf folgendem Wege. In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich untersucht, unter welchen Umständen die Konzentration einer Molekelart im ganzen unverändert bleibt, obwohl sie an mehreren Reaktionen derart beteiligt ist, dass die einzelnen Reaktionen ihre Konzentration verändern können. Bei dieser Gelegenheit habe ich eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung (Gleichung 18) [2]) für die Konstanz der Konzentration einer Molekelart erhalten, welche eine Beziehung zwischen den Anfangskonzentrationen und den Geschwindigkeitskoëffizienten darstellt. Diese Gleichung (18) lässt sich nun verwenden, um Gleichgewichtsbedingungen zu ermitteln. Soll nämlich ein System von Anfang an im Gleichgewichte sein, so müssen die Anfangskonzentrationen so gewählt sein, dass alle Molekelarten konstante Konzentrationen haben. Man hat also für jede Molekelart die betreffende Gleichung (18) zu bilden und erhält so viele Gleichungen zwischen den Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten, als Molekelarten da sind. Diese Gleichungen sind nicht alle voneinander unabhängig, da ja die Mengenänderungen der einzelnen Molekelarten durch das Gesetz der Erhaltung der Masse miteinander verknüpft sind.

Während die Gleichung (18) für eine einzelne Molekelart nur eine notwendige, aber nicht immer hinreichende Bedingung für die Unveränderlichkeit ihrer Konzentration ist, giebt die Aufstellung der Gleichung (18) für alle vorhandenen Molekelarten die notwendige und

[1]) Monatshefte für Chemie **21**, 733; diese Zeitschr. **35**, 545 (1900).

[2]) § 41 Monatsh. **21**, 734, diese Zeitschr. **35**, 546; siehe auch § 47 Monatsh. **21**, 748, diese Zeitschr. **35**, 549 (1900).

hinreichende Bedingung dafür, dass keine Molekelart ihre Konzentration ändern kann, also die vollständige Gleichgewichtsbedingung. Die Gleichung (18) folgte nämlich daraus, dass die Konzentrationsänderung einer Molekelart jedenfalls nur dann für alle Zeiten den Wert Null haben kann, wenn sie zur Zeit $t = 0$ den Wert Null hat. Sind daneben Molekelarten von veränderlicher Konzentration da, so ist das Nullwerden des Differentialquotienten der Konzentration einer Molekelart nach der Zeit für $t = 0$ nicht genügend, um für alle Zeiten unveränderliche Konzentration dieser Molekelart sicherzustellen; die Änderung der Konzentration der anderen Molekelarten kann bewirken, dass auch jener Differentialquotient, welcher für $t = 0$ Null war, in späterer Zeit endliche Werte annimmt. Wenn dagegen zur Zeit $t = 0$ alle Molekelarten unveränderliche Konzentration haben, so kann auch später keine Änderung eintreten.

Mathematisch lässt sich die Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen aus den Geschwindigkeitsgleichungen in folgender Weise formulieren[1]):

Die Reaktionsgleichungen sollen von folgender Form vorausgesetzt werden:

$$\text{I.} \quad n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$$
$$\text{II.} \quad o_1 M_1 + o_2 M_2 + \cdots \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Bezeichnet man die gesamten Konzentrationsabnahmen der Molekelarten M_1, M_2 u. s. w. zur Zeit t mit ξ_1, ξ_2 u. s. w., so hat man die Gleichungen:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = (n_1 - \alpha_1)\frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1)\frac{dy}{dt} + \cdots$$
$$\frac{d\xi_2}{dt} = (n_2 - \alpha_2)\frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2)\frac{dy}{dt} + \cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Darin bedeutet x die zur Zeit t durch die Reaktion I umgesetzte Menge, ausgedrückt in Bruchteilen der in der Reaktionsgleichung stehenden Menge. Dieselbe Bedeutung hat y hinsichtlich der Reaktion II etc. $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, ... sind die Geschwindigkeiten der Reaktionen I, II ...

Bezeichnet man die Konzentrationen der Molekelarten M_1, M_2 ... im Gleichgewichte mit C_1, C_2 ..., so sind die Geschwindigkeiten der Reaktionen beim Gleichgewichte gegeben durch:

---

[1]) Die Bezeichnungen sind im Einklang mit der eingangs citierten Abhandlung gewählt.

$$\left[\frac{dx}{dt}\right] = k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots$$

$$\left[\frac{dy}{dt}\right] = k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Die eckigen Klammern sollen andeuten, dass die Geschwindigkeiten nur für den Gleichgewichtszustand gelten.

Die Gleichgewichtsbedingung ist nun, dass beim Gleichgewichte keine Molekelart ihre Konzentration verändern kann. Setzt man also $\frac{d\xi_1}{dt}$, $\frac{d\xi_2}{dt}$ u. s. w. gleich Null, so bedeuten dann die $\frac{dx}{dt}$ u. s. w. Geschwindigkeiten beim Gleichgewichte. Durch Einführung der Werte erhält man die Gleichgewichtsbedingungen:

$$0 = (n_1 - \alpha_1) k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \cdots + (o_1 - \beta_1) k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \cdots + \cdots$$
$$0 = (n_2 - \alpha_2) k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \cdots + (o_2 - \beta_2) k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \cdots + \cdots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die Gleichgewichtskonzentrationen und damit auch die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Diese Rechnung lässt sich nicht allgemein durchführen, da man Gleichungen $n$ten Grades aufzulösen hat, wo n unbestimmt bleibt. Ich beschränke mich daher darauf, die Durchführung derartiger Rechnungen an einfachen Beispielen zu zeigen. Die Ergebnisse zeigen entsprechend den Ausführungen des Abschnittes II, dass bei simultanen Gleichgewichten nicht für jedes einzelne Reaktionspaar Gleichgewicht zu herrschen braucht, und dass die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten nicht die einfache Form haben müssen, welche bei isolierten Reaktionspaaren auftritt und bisher als allgemein gültig betrachtet wurde.

IV. Die gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren.

Befinden sich in einem homogenen Systeme drei isomere Molekelarten M_1, M_2 und M_3, die sich ineinander umwandeln können, so sind folgende sechs Reaktionen möglich:

I. $M_1 \rightarrow M_2$, II. $M_2 \rightarrow M_3$, III. $M_3 \rightarrow M_1$.
I'. $M_2 \rightarrow M_1$, II'. $M_3 \rightarrow M_2$, III'. $M_1 \rightarrow M_3$.

Sind die Konzentrationen der drei Stoffe im Gleichgewichte C_1, C_2 und C_3, so giebt die Thermodynamik die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{C_2}{C_1} = K_1, \quad \frac{C_3}{C_2} = K_2, \quad \frac{C_1}{C_3} = K_3.$$

Dabei ist bekanntlich:

$$K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}.$$

In diesem Falle lässt sich auch die Kinetik der Umwandlung ohne Schwierigkeit vollständig entwickeln, da man es mit simultanen linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koëffizienten zu thun hat.

Bezeichnet man die Geschwindigkeitskoëffizienten der sechs Reaktionen I, I′, II, II′, III und III′ der Reihe nach mit k_1 bis k_6, ihre Geschwindigkeiten mit:

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{dy}{dt}, \quad \frac{dz}{dt}, \quad \frac{du}{dt}, \quad \frac{dv}{dt}, \quad \frac{dw}{dt},$$

ferner die Anfangskonzentrationen der drei Molekelarten mit A_1, A_2, A_3 und die zur Zeit t eingetretenen Konzentrationsabnahmen derselben mit ξ_1, ξ_2, ξ_3, so hat man für die Geschwindigkeiten der sechs Reaktionen die Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A_1 - \xi_1), \quad \frac{dz}{dt} = k_3(A_2 - \xi_2), \quad \frac{dv}{dt} = k_5(A_3 - \xi_3),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - \xi_2), \quad \frac{du}{dt} = k_4(A_3 - \xi_3), \quad \frac{dw}{dt} = k_6(A_1 - \xi_1).$$

Die Geschwindigkeiten der Konzentrationsabnahmen der drei Stoffe M_1, M_2, M_3 sind dann:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_1(A_1 - \xi_1) - k_2(A_2 - \xi_2) - k_5(A_3 - \xi_3) + k_6(A_1 - \xi_1),$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = -k_1(A_1 - \xi_1) + k_2(A_2 - \xi_2) + k_3(A_2 - \xi_2) - k_4(A_3 - \xi_3),$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = -k_3(A_2 - \xi_2) + k_4(A_3 - \xi_3) + k_5(A_3 - \xi_3) - k_6(A_1 - \xi_1).$$

Die Summe der drei $\frac{d\xi}{dt}$ ist Null, da nach dem Gesetze von der Erhaltung der Masse $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 0$ ist. Durch Einführung dieser Beziehung vermindert sich die Zahl der Differentialgleichungen auf zwei.

Das Ergebnis der Integration ist folgendes. Führt man nachstehende Abkürzungen ein:

$$T_1 = (k_1 + k_6) A_1 - k_2 A_2 - k_5 A_3,$$

$$T_2 = -k_1 A_1 + (k_2 + k_3) A_2 - k_4 A_3,$$

$$S_1 = k_1 + k_5 + k_6,$$

$$S_2 = k_2 + k_3 + k_4,$$

$$\vartheta' = \frac{S_1 + S_2}{2} + \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)},$$

$$\vartheta'' = \frac{S_1 + S_2}{2} - \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)},$$

$$\lambda' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta'},$$

$$\lambda'' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta''},$$

$$T' = T_1 + \lambda' T_2,$$

$$T'' = T_1 + \lambda'' T_2,$$

so erhält man:

$$\xi_1 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''}\left[\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t} - 1) - \frac{\lambda' T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t} - 1)\right],$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''}\left[-\frac{T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t} - 1) + \frac{T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t} - 1)\right],$$

$$\xi_3 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''}\left[-(\lambda'' - 1)\frac{T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t} - 1) + (\lambda' - 1)\frac{T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t} - 1)\right].$$

Aus diesen Formeln folgen die Gleichgewichtsbedingungen, indem man $t = \infty$ setzt. Die Gleichgewichtskonzentrationen C_1, C_2, C_3 sind die Werte, welche die Konzentrationen der drei Molekelarten $A_1 - \xi_1$, $A_2 - \xi_2$ und $A_3 - \xi_3$ für $t = \infty$ annehmen. Man erhält so:

$$C_1 = [A_1 - \xi_1]_{t=\infty} = \frac{1}{\vartheta' \vartheta''}(k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5)(A_1 + A_2 + A_3),$$

$$C_2 = [A_2 - \xi_3]_{t=\infty} = \frac{1}{\vartheta' \vartheta''}(k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6)(A_1 + A_2 + A_3),$$

$$C_3 = [A_3 - \xi_3]_{t=\infty} = \frac{1}{\vartheta' \vartheta''}(k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6)(A_1 + A_2 + A_3).$$

Die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoëffizienten und Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich hiernach folgendermassen:

$$K_1 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5},$$

$$K_2 = \frac{C_3}{C_2} = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6},$$

$$K_3 = \frac{C_1}{C_3} = \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = \frac{1}{K_1 K_2}.$$

Die Konzentrationsverhältnisse, welche nach der Thermodynamik von der Gesamtkonzentration unabhängig sind, haben somit auch nach der kinetischen Ableitung einen von den Anfangskonzentrationen unabhängigen Wert.

Die gleichen Gleichgewichtsbedingungen erhält man sehr viel einfacher auf dem zweiten im vorigen Abschnitte angegebenen Wege. Setzt man in die Gleichungen für die $\frac{d\xi}{dt}$ die Gleichgewichtskonzentrationen C_1, C_2, C_3 ein, so müssen die $\frac{d\xi}{dt}$ Null werden. Man erhält dadurch folgende drei Gleichungen, welche entsprechend der Gleichung (18) der früher erwähnten Abhandlung die Bedingungen für die Unveränderlichkeit der Konzentrationen der drei Molekelarten ausdrücken:

$$0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 - k_5 C_3 + k_6 C_1,$$
$$0 = -k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_2 - k_4 C_3,$$
$$0 = -k_3 C_2 + k_4 C_3 + k_5 C_3 - k_6 C_1.$$

Die dritte dieser Gleichungen entsteht durch Addition der beiden ersten nach Multiplikation mit -1.

Aus diesen Gleichungen erhält man für die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichte dieselben Werte wie früher. Eliminiert man beispielsweise aus zwei Gleichungen C_1, so erhält man eine Beziehung zwischen C_2 und C_3, welche mit der obigen identisch ist.

Die kinetisch abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen stimmen also mit den thermodynamischen überein. Dabei können alle sechs Geschwindigkeitskonstanten beliebige Werte haben. Dagegen sieht man, dass die Beziehungen $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$, $K_2 = \frac{k_2}{k_3}$, $K_3 = \frac{k_3}{k_1}$, welche gelten würden, wenn jedes einzelne Gleichgewicht allein da wäre, bei simultanen Gleichgewichten nicht erfüllt zu sein brauchen. Die Gültigkeit der Gleichung $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$ würde bedeuten, dass beim Gleichgewichte die Reaktionen I und I′ auch für sich allein im Gleichgewichte stehen, oder dass $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = 0$ ist. Die im vorstehenden abgeleitete kinetische Gleichgewichtsbedingung schliesst auch den im Abschnitt II erörterten Fall ein, dass die simultanen Paare von Gegenwirkungen nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern dass sie nur durch ihr Zusammenwirken das Gleichgewicht herstellen; dann ist $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}$ auch beim Gleichgewichte nicht Null.

Damit auch beim simultanen Gleichgewichte die einzelnen Paare von Gegenwirkungen für sich allein im Gleichgewichte stehen, muss

eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bestehen. Man erhält nämlich beim Gleichgewichte folgende Werte für die Differenzen der Geschwindigkeiten der Paare von Gegenwirkungen:

$$\left[\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}\right] = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\vartheta' \vartheta''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6),$$

$$\left[\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt}\right] = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\vartheta' \vartheta''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6),$$

$$\left[\frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt}\right] = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\vartheta' \vartheta''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6).$$

Die drei Geschwindigkeitsdifferenzen sind also im Gleichgewichte gleich, wie es nach Abschnitt II der Fall sein muss. Aber nur für $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$ werden sie Null. Nur dann stehen die drei Reaktionspaare auch für sich allein im Gleichgewichte, und nur dann gelten die Beziehungen $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$ u. s. w. Man überzeugt sich leicht, dass diese einfacheren Beziehungen aus der früher abgeleiteten allgemeinen hervorgehen, wenn man $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$ setzt.

Die einfachere Form der Beziehungen zwischen Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten gilt unter anderem immer, wenn eins der drei Reaktionspaare wegfällt, z. B. wenn $k_1 = k_2 = 0$ ist.

Einfache Beziehungen treten auch auf, wenn ein Gleichgewicht eintritt, ohne dass Gegenwirkungen vorhanden sind. Finden z. B. nur die Reaktionen I′, II′ und III′ statt, so sind k_1, k_3 und k_5 Null, und man erhält $K_1 = \frac{k_6}{k_2}$, $K_2 = \frac{k_2}{k_4}$, $K_3 = \frac{k_4}{k_6}$.

Euler hat bei seiner theoretischen Behandlung der Kinetik der Esterbildung aus Säure und Alkohol die Annahme gemacht, dass die vier Dissociationsgleichgewichte für Säure, Alkohol, Ester und Wasser sich unendlich rasch einstellen, da er die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen als in jedem Augenblicke erfüllt einführt. Mit dieser Annahme ist, wie ich im ersten Abschnitte ausgeführt habe, die mit messbarer Geschwindigkeit eintretende Bildung und Verseifung der Ester nicht verträglich. Bei der Umwandlung von drei Isomeren lässt sich der analoge Fall leicht rechnerisch verfolgen. Es ergiebt sich, dass bei der Annahme, dass ein Reaktionspaar mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, die beiden anderen dagegen mit unendlicher, keine endliche Reaktionsgeschwindigkeit zur Beobachtung gelangen kann.

Beobachtbar sind Änderungen der ξ mit der Zeit. Nun ergiebt sich beispielsweise aus der Formel für ξ_1:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \frac{1}{\lambda' - \lambda''}[-\lambda'' T' e^{-\vartheta' t} + \lambda' T'' e^{-\vartheta'' t}]$$
$$= \frac{1}{\vartheta' - \vartheta''}\{-[(S_2 - \vartheta') T_1 + (k_2 - k_5) T_2] e^{-\vartheta' t} + [(S_2 - \vartheta'') T_1 + (k_2 - k_5) T_2] e^{-\vartheta'' t}\}.$$

Die Grössen ϑ', ϑ'', S_2, T_1, T_2 sind homogene Funktionen ersten Grades der k. Man kann sie daher darstellen als Produkte aus einem der k-Werte (z. B. k_6) und Funktionen der Verhältnisse $\frac{k_1}{k_6}$, $\frac{k_2}{k_6}$ u. s. w.

Ist k_6 das grösste von den k, so sind die vorkommenden Verhältnisse $\frac{k_1}{k_6}$ u. s. w. in keinem Falle unendlich. Sonach lässt sich $\frac{d\xi_1}{dt}$ auf die Form bringen:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = a k_6 e^{-b k_6 t} + c k_6 e^{-d k_6 t},$$

wo a, b, c und d in keinem Falle unendlich werden. Man kann sich ferner durch Ausrechnen leicht überzeugen, dass b und d wesentlich positive Grössen sind, welche nicht Null werden können, solange man keine negativen Geschwindigkeitskonstanten annimmt.

Sollen nun die Reaktionen I und I' mit endlicher, die übrigen mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen, so hat man $k_6 = \infty$, $\frac{k_1}{k_6} = \frac{k_2}{k_6} = 0$, $\frac{k_3}{k_6}$, $\frac{k_4}{k_6}$ und $\frac{k_5}{k_6}$ endlich vorauszusetzen. Nun geht für $k_6 = \infty$ der Ausdruck $k_6 e^{-k_6 b t}$ über in $\frac{1}{bte^{k_6 bt}}$. Da b positiv, ist dieser Ausdruck für endliche t Null. Nur für $t = 0$ kann er von Null verschieden sein. Daher kann auch $\frac{d\xi_1}{dt}$ nur für $t = 0$ von Null verschieden sein. Wenn daher nur ein Reaktionspaar mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, stellt sich zur Zeit $t = 0$ sofort das Gleichgewicht ein; es kann dann keine beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit auftreten.

V. Entstehung und Umlagerung eines Anlagerungsproduktes.

Sobald bimolekulare Reaktionen an simultanen Gleichgewichten beteiligt sind, ist die Integration der Differentialgleichungen entweder überhaupt nicht in geschlossener Form ausführbar oder doch mindestens ausserordentlich umständlich. Ich beschränke mich daher beim folgenden Beispiele auf die kinetische Ermittelung der Gleichgewichtsbedingung nach dem zweiten im Abschnitt III angegebenen Verfahren.

Die Reaktionsgleichungen seien: I. Bildung und Zerfall des Anlagerungsproduktes, $M_1 + M_2 \rightleftarrows M_3$; II. Umlagerung des Anlagerungs-

produktes, $M_3 \rightleftarrows M_4$. Dann ist noch ein weiteres Reaktionspaar möglich, nämlich: III. Zerfall des Umlagerungsproduktes in die Komponenten und direkte Bildung daraus, $M_4 \rightleftarrows M_1 + M_2$.

Die kinetische Gleichgewichtsbedingung ergiebt sich daraus, dass beim Gleichgewicht keine der vorhandenen Molekelarten eine Konzentrationsänderung erleiden kann.

Sind k_1 bis k_6 die Geschwindigkeitskonstanten der sechs Reaktionen, C_1 bis C_4 die Gleichgewichtskonzentrationen der vier Molekelarten, so muss wegen der Unveränderlichkeit der Konzentration von M_1 sein: $$0 = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 - k_5 C_4 + k_6 C_1 C_2.$$

Diese Gleichung drückt zugleich die Unveränderlichkeit der Konzentration von M_2 aus.

Ferner liefert die Unveränderlichkeit der Konzentration von M_3 die Gleichung:

$$0 = -k_1 C_1 C_2 + k_2 C_3 + k_3 C_3 - k_4 C_4.$$

Die Gleichung, welche die Unveränderlichkeit der Konzentration von M_4 ausdrückt, ist in diesen beiden Gleichgewichtsbedingungen bereits enthalten.

Zur Bestimmung der vier C hat man ausser diesen beiden Gleichungen noch zwei stöchiometrische Beziehungen:

$$A_1 = C_1 + C_3 + C_4 \qquad \text{und:} \qquad A_2 = C_2 + C_3 + C_4.$$

A_1 und A_2 sind Konstante und bedeuten die Konzentrationen von M_1 und M_2, welche man erhielte, wenn man M_3 und M_4 vollständig in M_1 und M_2 verwandeln würde.

Der Einfachheit halber habe ich die Rechnung für den Fall durchgeführt, dass $A_1 = A_2 = A$ ist, also M_1 und M_2 in äquivalenten Mengen da sind. Die Gleichgewichtsbedingungen gehen dann über in:

$$0 = (k_1 + k_6)(A - C_3 - C_4)^2 - k_2 C_3 - k_5 C_4$$

und: $$0 = -k_1 (A - C_3 - C_4)^2 + (k_2 + k_3) C_3 - k_4 C_4.$$

Setzt man: $$\mu_1 = k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6,$$
$$\mu_2 = k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5,$$
$$\mu_3 = k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6,$$
$$x = \frac{\mu_1 + \mu_3}{\mu_1},$$
$$x_1 = \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

so erhält man:

$$C_1 = C_2 = x\left(-\frac{x_1}{2x^2} + \sqrt{\frac{x_1}{x^3} A + \frac{x_1^2}{4x^4}}\right),$$

$$C_3 = \frac{A}{x} + \frac{x_1}{2x^2} - \sqrt{\frac{x_1}{x^3}A + \frac{x_1^2}{4x^4}},$$

$$C_4 = \frac{\mu_3}{\mu_1}\left(\frac{A}{x} + \frac{x_1}{2x^2} - \sqrt{\frac{x_1}{x^3}A + \frac{x_1^2}{4x^4}}\right).$$

Diese Gleichgewichtskonzentrationen stehen in den von der Thermodynamik geforderten Beziehungen, und zwar für beliebige Werte der Geschwindigkeitskonstanten. Denn man erhält durch Ausrechnen der Konzentrationsverhältnisse aus den vorstehenden C-Werten oder viel einfacher direkt aus den eingangs dieses Abschnittes aufgestellten zwei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{C_4}{C_3} = \frac{\mu_3}{\mu_1} = K_1, \qquad \frac{C_3}{C_1^2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = K_2,$$

wo K_1 und K_2 bei gegebener Temperatur konstant, d. h. von den Anfangskonzentrationen unabhängig sind.

Dagegen ist es auch hier wieder für das Gleichgewicht nicht notwendig, dass jedes einzelne Paar von Gegenwirkungen für sich allein im Gleichgewichte steht. Dann müsste sein:

$$0 = k_1 C_1^2 - k_2 C_3 \quad \text{und} \quad 0 = k_3 C_3 - k_4 C_4$$

oder:

$$\frac{C_3}{C_1^2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{C_4}{C_3} = \frac{k_3}{k_4}.$$

Dieser besondere Fall der Gleichgewichtsbedingung tritt nur ein, wenn zwischen den sechs Geschwindigkeitskonstanten eine bestimmte Beziehung besteht, und zwar $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$.

VI. Ein Paradoxon der chemischen Dynamik.

Während in den vorigen Beispielen die mit Hilfe der Anschauungen der chemischen Kinetik abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen für beliebige Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit jenen übereinstimmen, welche aus der üblichen thermodynamischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes folgen, ist das nicht der Fall beim Stattfinden folgender sechs Reaktionen:

$$M_1 \rightleftarrows M_2, \qquad M_2 + M_3 \rightleftarrows M_1 + M_4, \qquad M_4 \rightleftarrows M_3.$$

Man erhält die unabhängigen kinetischen Gleichgewichtsbedingungen:

$$0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 - k_3 C_2 C_3 + k_4 C_1 C_4,$$

$$0 = k_3 C_2 C_3 - k_4 C_1 C_4 - k_5 C_4 + k_6 C_3.$$

Ausserdem hat man die stöchiometrischen Gleichungen:

$$C_1 + C_2 = A, \qquad C_3 + C_4 = B,$$

wo A und B Konstanten sind und die Mengen von M_1 und M_3 angeben, welche man erhalten würde, wenn M_2 und M_4 vollständig in M_1 und M_3 verwandelt würden.

Setzt man $x_1 = k_1 + k_2$, $x_3 = k_3 - k_4$, $x_5 = k_5 + k_6$, so erhält man:

$$C_1 = \frac{x_5}{2x_3}\left\{\left[1 + A\left(\frac{k_3}{x_5} + \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5}\right) + B\left(\frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5}\right)\right]\right.$$

$$\left. - \sqrt{\left[1 + A\left(\frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5}\right) + B\left(\frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5}\right)\right]^2 + 4AB\frac{x_3}{x_1^2 x_5^2}(k_2 k_4 k_6 - k_1 k_3 k_5)}\right\}$$

$$C_3 = \frac{x_1}{2x_3}\left\{-\left[1 + A\left(\frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5}\right) + B\left(\frac{k_4}{x_1} - \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5}\right)\right]\right.$$

$$\left. + \sqrt{\left[1 + A\left(\frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5}\right) + B\left(\frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5}\right)\right]^2 + 4AB\frac{x_3}{x_1^2 x_5^2}(k_2 k_4 k_6 - k_1 k_3 k_5)}\right\}.$$

Bezeichnet man im folgenden den Wurzelausdruck, der in den Ausdrücken von C_1 und C_3 in gleicher Weise vorkommt, schlechtweg mit $\sqrt{\;}$, so erhält man ferner:

$$C_2 = A - C_1 = \frac{x_5}{2x_3}\left\{-\left[1 + A\left(\frac{k_4}{x_5} - \frac{x_3 k_1}{x_1 x_5}\right) + B\left(\frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5}\right)\right] + \sqrt{\;}\right\},$$

$$C_4 = B - C_3 = \frac{x_1}{2x_3}\left\{\Bigl[1 + A\frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5}\Bigr) + B\left(\frac{k_3}{x_1} + \frac{x_3 k_6}{x_1 x_5}\right)\Bigr] - \sqrt{\;}\right\}.$$

Der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen ist im allgemeinen kein vollständiges Quadrat. Bildet man die Verhältnisse $\frac{C_3}{C_4}$, $\frac{C_2}{C_1}$ und $\frac{C_1 C_4}{C_2 C_3}$, so lassen sie sich nicht rational machen und sind demzufolge von A und B abhängig. Statt die unförmlichen allgemeinen Ausdrücke für diese Verhältnisse anzuschreiben, begnüge ich mich damit, ein Zahlenbeispiel zu geben.

Es sei: $k_1 = k_2 = k_4 = k_5 = k_6 = 1, \quad k_3 = 2.$

Für $A = B = 1$ wird:

$$C_1 = C_4 = 0{\cdot}55051, \quad C_2 = C_3 = 0{\cdot}44949.$$

Dadurch wird:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_4}{C_3} = 1{\cdot}2247, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = 1{\cdot}50$$

Für $A = 1$, $B = 2$ dagegen erhält man:

$$C_1 = 0{\cdot}5779, \quad C_2 = 0{\cdot}4221, \quad C_3 = 0{\cdot}9222, \quad C_4 = 1{\cdot}0778;$$

$$\frac{C_1}{C_2} = 1{\cdot}369, \quad \frac{C_4}{C_3} = 1{\cdot}169, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = 1{\cdot}60,$$

Die Thermodynamik dagegen führt zu:

$$\frac{C_3}{C_4} = K_3, \qquad \frac{C_2}{C_1} = K_1, \qquad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = K_2,$$

wo die K von A und B unabhängig sind.

Es stehen also in diesem Falle die Grundannahmen der Kinetik nicht im Einklange mit den Forderungen der Thermodynamik, wenigstens, wie sie bisher aufgefasst wurden.

Nur wenn zwischen den Geschwindigkeitskonstanten die Beziehung $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$ besteht, lässt sich die Wurzel ziehen. Man erhält dann:

$$C_1 = \frac{k_2 A}{x_1}, \qquad C_2 = \frac{k_1 A}{x_1}, \qquad C_3 = \frac{k_5 B}{x_5}, \qquad C_4 = \frac{k_6 B}{x_5}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{C_3}{C_4} = \frac{k_5}{k_6}, \qquad \frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1}{k_2}, \qquad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = \frac{k_2 k_6}{k_1 k_5} = \frac{k_3}{k_4}.$$

In diesem besonderen Falle stellt sich das Gleichgewicht gerade so ein, als wenn nur die Reaktionen $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $M_4 \rightleftarrows M_3$ stattfinden würden, und jedes Paar von Gegenwirkungen steht für sich allein im Gleichgewicht.

Die Bedingung für das Verschwinden des Paradoxons, beziehungsweise für die Übereinstimmung der üblichen thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung ($k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$) ist insbesondere immer dann erfüllt, wenn eins der drei Reaktionspaare infolge Nullwerdens der betreffenden Geschwindigkeitskonstanten wegfällt.

VII. Bedingungen für das Auftreten des Paradoxons.

Es ist von Interesse, zu erwägen, wie die Reaktionen beschaffen sind, bei denen die Kinetik und die Thermodynamik zu verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen führen. Da die Frage rechnerisch schwerlich allgemein lösbar ist, muss ich mich darauf beschränken, einige Gesichtspunkte anzudeuten, die in Betracht kommen können.

Man könnte vielleicht vermuten, dass das Paradoxon immer auftritt, wenn die simultanen Gleichgewichte von verschiedener Ordnung sind. Diese Vermutung wird jedoch durch das im Abschnitt V gegebene Beispiel widerlegt.

Ebensowenig sind die Fälle des Paradoxons lediglich dadurch charakterisiert, dass dieselbe Umwandlung nach zwei verschiedenen Reaktionsgleichungen eintreten kann. Das trifft allerdings am Beispiele des Abschnittes VI zu; die Umwandlung von M_1 in M_2 erfolgt nach den Gleichungen $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $M_1 + M_4 \rightleftarrows M_2 + M_3$. Aber wenn

man nur diese beiden Reaktionspaare annimmt, tritt das Paradoxon nicht auf.

Wohl aber ist das Eintreten derselben Umwandlung nach zwei vom Standpunkte der Kinetik verschiedenen Reaktionsgleichungen anscheinend eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Paradoxons. Denn dasselbe tritt, soweit ich es übersehe, immer auf, wenn die Reaktionsgleichungen derart beschaffen sind, dass eine derselben durch blosse Summierung von zwei anderen, in dem Systeme wirklich auftretenden (ohne weitere Änderung, wie etwa Weglassung gleicher Glieder auf beiden Seiten der durch Summierung gebildeten Reaktionsgleichung) entsteht. Die durch Summierung entstandenen Reaktionsgleichungen sind als vollständige[1]) Reaktionsgleichungen aufzufassen.

Diesem Kennzeichen entspricht zunächst der Fall des Abschnittes VI. Die Reaktionsgleichung $M_1 + M_4 = M_2 + M_3$ entsteht durch Summierung von $M_1 = M_2$ und $M_4 = M_3$. Das Paradoxon verschwindet, wenn eine der drei Reaktionsgleichungen aus der Reihe der wirklich stattfindenden ausscheidet.

An den Beispielen der Abschnitte IV und V tritt das Paradoxon nicht auf, sie fallen auch nicht unter das erwähnte Kennzeichen. Dagegen liefert die Umwandlung von drei Isomeren das Paradoxon, sobald das erwähnte Kennzeichen zutrifft. Das ist der Fall, wenn man folgende Reaktionsgleichungen annimmt:

$$M_1 \rightleftarrows M_2, \qquad M_2 \rightleftarrows M_3, \qquad M_3 + M_2 \rightleftarrows M_1 + M_2.$$

Setzt man z. B. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $M_3 + M_2 \rightarrow M_1 + M_2$ gleich 2, alle anderen Geschwindigkeitskonstanten gleich 1, so giebt die kinetische Gleichgewichtsbedingung, wenn die Gesamtkonzentration des umwandelbaren Körpers mit A bezeichnet wird, folgende Werte der Gleichgewichtskonzentration:

$$C_1 = \frac{A(3+4A)}{9(1+A)}, \qquad C_2 = \frac{A}{3}, \qquad C_3 = \frac{A(3+2A)}{9(1+A)}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{3+4A}{3(1+A)}, \qquad \frac{C_3}{C_2} = \frac{3+2A}{3(1+A)}.$$

Diese Konzentrationsverhältnisse werden nicht von A unabhängig.

Entsprechend dem erwähnten Kennzeichen tritt das Paradoxon auch auf bei den Reaktionspaaren $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $2\,M_1 \rightleftarrows 2\,M_2$. Die zweite Reaktionsgleichung entsteht, indem man die erste zu sich selbst

[1]) Wegscheider, Monatsh. für Chem. **21**, 703; diese Zeitschr. **35**, 521 (1900).

hinzuaddiert. Für das Gleichgewicht hat man die stöchiometrische Bedingung $C_2 = A - C_1$, wo A konstant ist, und die kinetische Bedingung $0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 + k_3 C_1^2 - k_4 C_2^2$.

Daraus folgt:

$$C_1 = \frac{1}{(2k_3 - k_4)} \{-(k_1 + k_2 + 2k_4 A) + \\ + \sqrt{(k_1 + k_2)^2 + 4(k_1 k_4 + k_2 k_3) A + 4 k_3 k_4 A^2}\}.$$

Dieser Wert von C_1 erfüllt im allgemeinen die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung nicht. Setzt man z. B. $k_1 = k_2 = k_4 = 1$, $k_3 = 2$, $A = 1$, so erhält man $C_1 = 0{\cdot}449$, $C_2 = 0{\cdot}551$, $\frac{C_2}{C_1} = 1{\cdot}23$. Für dieselben Werte der Geschwindigkeitskonstanten, aber $A = 2$, erhält man $C_1 = 0{\cdot}873$, $C_2 = 1{\cdot}127$, $\frac{C_2}{C_1} = 1{\cdot}29$. Das Paradoxon verschwindet jedoch, wenn zwischen den Geschwindigkeitskonstanten die Beziehung $k_1 \sqrt{k_4} = k_2 \sqrt{k_3}$ besteht. Dann wird $\frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}}$, und es steht jedes Reaktionspaar für sich allein im Gleichgewichte. Die Wurzel wird auch durch $k_3 = k_4$ rational. Aber für diesen Fall wird obige Formel für C_1 unbrauchbar. Man erhält dann $C_1 = A \frac{k_2 + k_3 A}{k_1 + k_2 + 2k_3 A}$. Zur Erfüllung des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes ist dann neben $h_3 = k_4$ auch $k_1 = k_2$ erforderlich; das entspricht aber der früher angegebenen Bedingung.

In ähnlicher Weise dürfte das Paradoxon wohl immer auftreten, wenn man Reaktionen von der Form $X \rightleftarrows Y$ und $nX \rightleftarrows nY$ annimmt, wo X und Y Komplexe von Molekeln bedeuten, und n eine positive, von eins verschiedene Zahl ist. In diesen Fällen existiert nur eine unabhängige kinetische Gleichgewichtsbedingung; im übrigen sind die Konzentrationen der Molekelarten durch stöchiometrische Beziehungen verknüpft.

Für den Fall, dass die Zahl der unabhängigen kinetischen Gleichgewichtsbedingungen zwei ist, also nach Einführung der stöchiometrischen Beziehungen die Konzentrationen von zwei Molekelarten unbestimmt bleiben, lässt sich allgemein zeigen, dass das Zutreffen des früher erwähnten Kennzeichens notwendig das Auftreten des Paradoxons zur Folge hat. Die eintretenden Reaktionen seien:

$$X \rightleftarrows Y, \quad Z \rightleftarrows U, \quad X + Z \rightleftarrows Y + U.$$

X, Y, Z und U sollen Komplexe von Molekelarten bedeuten. Das früher erwähnte Kennzeichen ist erfüllt, wenn man alle drei Reaktionspaare als wirklich stattfindend annimmt, d. h. wenn man nicht die Ge-

schwindigkeitskonstanten eines Reaktionspaares gleich Null setzt. Denn die letzte Reaktionsgleichung ist die Summe der beiden anderen.

Es soll nun $F(X)$ das in den Geschwindigkeitsgleichungen auftretende Konzentrationsprodukt der in X enthaltenen Molekelarten sein. Ist $X = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots$, so ist:

$$F(X) = C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots,$$

wo C_1, $C_2 \ldots$ die Konzentrationen der Molekelarten M_1, $M_2 \ldots$ bedeuten Die analoge Bedeutung sollen $F(Y)$, $F(Z)$, $F(U)$ haben.

Nach der Thermodynamik sollen die Verhältnisse:

$$A = \frac{F(Y)}{F(X)} \text{ uzd } B = \frac{F(U)}{F(Z)}$$

beim Gleichgewicht von den Gesamtkonzentrationen unabhängig sein. Diese Verhältnisse kann man auf Grund der kinetischen Annahmen in folgender Weise berechnen.

Es seien M_1 und M_2 zwei an den Reaktionen beteiligte Molekelarten, deren Konzentrationsänderungen nicht in einem rein stöchiometrischen Verhältnisse stehen. Es ist notwendig, zur Aufstellung der kinetischen Gleichgewichtsbedingungen zwei Molekelarten zu wählen, welche dieser Bedingung genügen, da man sonst nicht zwei voneinander unabhängige Gleichungen erhält.

Wenn X in der oben angegebenen Weise zusammengesetzt ist, wenn ferner $Y = \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots$ ist, und wenn man $n_1 - \alpha_1 = \lambda_1$, $n_2 - \alpha_2 = \lambda_2$ setzt, so bedeuten λ_1 und λ_2 die Anzahlen der durch die Reaktion $X \rightarrow Y$ verschwindenden Molekeln von M_1 und M_2, wenn die in der Reaktionsgleichung stehenden Quantitäten umgesetzt werden. $-\lambda_1$ und $-\lambda_2$ sind dann die bei der entgegengesetzten Reaktion $(Y \rightarrow X)$ verschwindenden Molekelzahlen. Die gleiche Bedeutung sollen μ_1 und μ_2 hinsichtlich des zweiten, ν_1 und ν_2 hinsichtlich des dritten Reaktionspaares haben. Es sollen ferner ξ_1 und ξ_2 die Gesamtabnahmen der Molekelzahlen von M_1 und M_2 in der Volumeinheit zur Zeit t bedeuten [1]).

Dann sind die Geschwindigkeiten der drei Reaktionspaare:

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = k_1 F(X) - k_2 F(Y),$$

$$\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = k_3 F(Z) - k_4 F(U),$$

$$\frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt} = k_5 F(X) F(Z) - k_6 F(Y) F(U).$$

[1]) Siehe die eingangs dieser Arbeit citierte Abhandlung.

Führt man die Verhältnisse $\frac{F(Y)}{F(X)} = A$ und $\frac{F(U)}{F(Z)} = B$ ein, so erhält man:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = \lambda_1 F(X)(k_1 - k_2 A) + \mu_1 F(Z)(k_3 - k_4 B) + \nu_1 F(X) F(Z)(k_5 - k_6 A B),$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \lambda_2 F(X)(k_1 - k_2 A) + \mu_2 F(Z)(k_3 - k_4 B) + \nu_2 F(X) F(Z)(k_5 - k_6 A B).$$

Beziehen sich nun die F, sowie A und B auf die Gleichgewichtskonzentrationen, so sind $\frac{d\xi_1}{dt}$ und $\frac{d\xi_2}{dt}$ Null. Die so erhaltenen Gleichungen kann man nach A und B auflösen. Setzt man:

$$\lambda_1\mu_2 - \lambda_2\mu_1 = [\lambda\mu], \quad \lambda_1\nu_2 - \lambda_2\nu_1 = [\lambda\nu], \quad \mu_1\nu_2 - \mu_2\nu_1 = [\mu\nu],$$

so erhält man:

$$A = \frac{1}{2[\lambda\nu] k_2 k_6 F(X)} \Big\{ -[\lambda\mu] k_2 k_4 + [\lambda\nu] k_1 k_6 F(X) + [\mu\nu] k_3 k_6 F(Z) + \sqrt{\begin{matrix} \{[\lambda\mu] k_2 k_4 + [\lambda\nu] k_1 k_6 F(X) - [\mu\nu] k_3 k_6 F(Z)\}^2 + \\ + 4[\lambda\nu][\mu\nu] F(X) F(Z) k_6 (k_1 k_3 k_6 - k_2 k_4 k_5) \end{matrix}} \Big\},$$

$$B = \frac{1}{2[\mu\nu] k_4 k_6 F(Z)} \Big\{ [\lambda\mu] k_2 k_4 + [\lambda\nu] k_1 k_6 F(X) + [\mu\nu] k_3 k_6 F(Z) - \sqrt{\begin{matrix} \{[\lambda\mu] k_2 k_4 + [\lambda\nu] k_1 k_6 F(X) - [\mu\nu] k_3 k_6 F(Z)\}^2 + \\ + 4[\lambda\nu][\mu\nu] F(X) F(Z) k_6 (k_1 k_3 k_6 - k_2 k_4 k_5) \end{matrix}} \Big\}.$$

Damit A und B den Forderungen der Thermodynamik entsprechen, müssen sie von $F(X)$ und $F(Z)$ unabhängig sein. Denn die F sind jedenfalls von den Gesamtkonzentrationen abhängig. Für A und B gleichzeitig kann das nur eintreten, wenn entweder $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$ oder $[\lambda\nu] = [\mu\nu] = 0$ ist. Man hat dann: $A = \frac{k_1}{k_2}$, $B = \frac{k_3}{k_4}$.

Die Bedingung $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$ giebt wieder an, dass das Paradoxon bei der betrachteten Form der Reaktionsgleichungen für bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten verschwindet. Dagegen würde die Bedingung $[\lambda\nu] = [\mu\nu] = 0$ Formen von Reaktionsgleichungen angeben, bei denen das Paradoxon auch dann nicht eintritt, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten beliebig wählt. Aber diese Bedingung ist nicht erfüllbar. Anders geschrieben lautet sie nämlich $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$. Dann stehen aber die Konzentrationsänderungen von M_1 und M_2 in einem rein stöchiometrischen Verhältnisse, was der gemachten Annahme widerspricht.

Hierdurch ist bewiesen, dass das Paradoxon immer auftritt, wenn drei Reaktionspaare stattfinden, deren Reaktionsgleichungen so beschaffen

sind, dass eine Gleichung die Summe der beiden anderen ist, und dass nicht die Konzentrationsänderungen aller Molekelarten durch rein stöchiometrische Beziehungen miteinander verknüpft sind.

Wenn bloss $[\lambda \nu] = 0$ ist, so ist zwar B von den Gesamtkonzentrationen unabhängig, aber nicht A. Dieser Fall kann jedoch nicht eintreten. Denn da die dritte Reaktionsgleichung die Summe der beiden anderen ist, ist $\lambda_1 + \mu_1 = \nu_1$ und $\lambda_2 + \mu_2 = \nu_2$. Dann folgt aber aus $[\lambda \nu] = 0$ auch $[\lambda \mu] = [\mu \nu] = 0$.

In welchen Fällen das Paradoxon verschwindet, wenn die dritte Reaktionsgleichung nicht einfach die Summe der beiden anderen ist, sondern durch Weglassung gleicher Glieder auf beiden Seiten der durch Summierung gebildeten Reaktionsgleichung entsteht, habe ich nicht allgemein untersucht In diesem Falle geht die Geschwindigkeitsgleichung des dritten Reaktionspaares über in:

$$\frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt} = k_5 \frac{F(X) F(Z)}{F(V)} - k_6 \frac{F(Y) F(U)}{F(V)},$$

wo $F(V)$ das Konzentrationsprodukt der weggelassenen Glieder bedeutet. Z. B. ist bei den Reaktionsgleichungen $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $M_2 \rightarrow M_3$ die durch Summierung entstandene Reaktionsgleichung $M_1 + M_2 \rightleftarrows M_2 + M_3$. Durch Weglassung von M_2 entsteht daraus $M_1 \rightleftarrows M_3$. $F(V)$ ist dann C_2. Die Formeln für A und B ändern sich dann in der Weise, dass überall statt k_5 und k_6 $\frac{k_5}{F(V)}$ und $\frac{k_6}{F(V)}$ auftritt. Da aber V jedenfalls in Beziehungen zu X, Y, Z und U, daher auch zu A und B steht, werden die Formeln je nach der Natur dieser Beziehungen eine andere Gestalt annehmen. Für bestimmte Beziehungen zwischen den F verschwindet jedenfalls das Paradoxon. Setzt man z. B. $Y = Z = V$, so wird $F(Z) = AF(X)$, und man erhält eine allgemeinere Form des im Abschnitte IV behandelten Falles (Umwandlung von drei Isomeren), bei der das Paradoxon nicht auftritt. Die Reaktionsgleichungen sind dann $X \rightleftarrows Y$, $Y \rightleftarrows U$, $X \rightleftarrows U$, wo die X, Y, U nicht einzelne Molekelarten sein müssen, sondern Komplexe von Molekelarten bedeuten können. Hierher gehört unter anderen das im Abschnitte V. behandelte Beispiel.

Die vorstehenden Darlegungen lassen allerdings die Möglichkeit offen, dass das Paradoxon (d. i. die Nichtübereinstimmung zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung bei beliebig gewählten Geschwindigkeitskonstanten) auch in Fällen auftritt, wo nicht eine Reaktionsgleichung durch direkte Summierung von zwei anderen gebildet ist. Ich halte es aber für wahrscheinlich, dass das Stattfinden derselben Umwandlung nach zwei verschiedenen Reaktions-

und Geschwindigkeitsgleichungen für das Zustandekommen des Paradoxons wesentlich ist. Als zweite Bedingung kommt hinzu, dass das Paradoxon nur auftritt, wenn die einzelnen Reaktionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern das Gleichgewicht dadurch zustandekommt, dass die Wirkungen der einzelnen Reaktionspaare sich gegenseitig aufheben.

VIII. Die thermochemischen Gleichgewichtsbedingungen.

Aus den in den früheren Abschnitten enthaltenen Erörterungen geht hervor, dass in gewissen Fällen die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen nicht im Einklange stehen mit jenen Gleichgewichtsbedingungen, welche man gegenwärtig als notwendige Folgerungen aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik betrachtet.

Der Widerspruch verschwindet allerdings, wenn man annimmt, dass bei bestimmten Gruppen von simultanen Gleichgewichten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen nicht voneinander unabhängig sind, aber bei der theoretischen Wichtigkeit der Sache darf auch die Frage nicht unerörtert bleiben, ob denn die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen unanfechtbar sind. Es liegt mir fern, die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik anzweifeln zu wollen. Dagegen lässt sich wohl die Frage aufwerfen, ob denn die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit Notwendigkeit aus den beiden Hauptsätzen folgen. Bei der Erörterung dieses Problems werde ich die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung in jener Form zu Grunde legen, welche Planck in seinen ausgezeichneten „Vorlesungen über Thermodynamik“[1]) benutzt hat.

Diese Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\Sigma(\varphi_1 - R \log \operatorname{nat} c_1)\,\delta n_1 = 0.$$

Bei der Ableitung dieser Formel sind folgende Voraussetzungen gemacht: 1. die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; 2. dass die homogenen Phasen als verdünnte Lösungen betrachtet werden dürfen, derart, dass ihr Volum und ihre innere Energie homogene Funktionen ersten Grades der vorhandenen Molekelzahlen sind; 3. dass die Vorgänge bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eintreten, und dass die Wechselwirkung mit der Umgebung sich auf den Wärmeausgleich und die mit den Volumänderungen verbundenen Arbeitsleistungen beschränkt.

[1]) Leipzig, Veit 1897, 204. 217.



Die Grössen der obigen Formel haben folgende Bedeutung. Die φ sind für die einzelnen Molekelarten charakteristische Grössen, welche von Temperatur und Druck, sowie von der Natur der Molekelart und des Lösungsmittels, aber nicht von der Menge abhängen, in der die betreffende Molekelart vorhanden ist. R ist die Gaskonstante. Die c sind die numerischen[1]) Konzentrationen, d. h. die Anzahl der vorhandenen Molekeln des betreffenden Stoffes, dividiert durch die Gesamtzahl der Molekeln in der betrachteten Phase. Die δn endlich sind mit den Bedingungen des Systems verträgliche Änderungen der Molekelzahlen der betreffenden Stoffe.

Die in Rede stehende thermodynamische Gleichgewichtsbedingung gilt allgemein, auch für heterogene Systeme, wenn die Summierung über alle Phasen durchgeführt wird. Im folgenden sollen nur homogene Systeme betrachtet werden.

Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erhält einen bestimmten Inhalt erst dadurch, dass man über die Natur der im Systeme möglichen Vorgänge bestimmte Annahmen macht; die Grundlagen für diese Annahmen müssen durch die Erfahrung geliefert werden. Diese Annahmen liefern die Bedingungen, denen die δn unterworfen sind.

Würde man annehmen, dass die δn voneinander völlig unabhängig sind, dass also jedes einzelne beliebig gewählt werden kann, so könnte die Gleichgewichtsbedingung nur dadurch erfüllt werden, dass die Faktoren der δn alle gleich Null werden. Man hätte dann Gleichgewichtsbedingungen von der Form $\log \text{nat}\, c_1 = \frac{\varphi_1}{R}$ oder $c_1 = \text{Konst.}$ (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur). Es würde also von allen möglichen verdünnten Lösungen gegebener Stoffe nur eine einen Gleichgewichtszustand darstellen. Man hätte so viele Bedingungen, als Molekelarten; die Gleichgewichtskonzentrationen wären durch die Thermodynamik allein völlig bestimmt. Diese Gleichgewichtsbedingungen widersprechen der Erfahrung, entsprechend dem Umstande, dass die gemachte Annahme der Erfahrung widerspricht. Denn es ist ein System vorausgesetzt, in welchem keine Stoffe ein- oder austreten. Die Annahme willkürlich wählbarer δn bedeutet daher die Annahme, dass innerhalb des Systems Massen entstehen oder verschwinden können.

Die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erhält man erst, wenn man die Variationen δn als durch die stöchiometrischen Gesetze beschränkt einführt und die Molekelzahlen jener Stoffe, welche unter den herrschenden Bedingungen erfahrungsgemäss keine Verände-

[1]) Planck, Wied. Ann. **32**, 491 (1887).

rungen erleiden, als unvariierbar betrachtet. Diese Annahmen erhalten ihren Ausdruck am einfachsten durch Aufstellung der in dem System möglichen Reaktionsgleichungen.

Kann in dem System nur eine Reaktion, und zwar nach beiden Richtungen stattfinden, so stehen die δn der an dem Reaktionspaare beteiligten Molekelarten in dem durch die Reaktionsgleichung angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse. Die δn der an dem Reaktionspaare nicht beteiligten Stöffe sind gleich Null zu setzen, weil diese Stoffe als nicht umwandlungsfähig vorausgesetzt werden, und fallen daher aus der Gleichgewichtsbedingung weg. Man kann dann alle übrigbleibenden δn durch eins derselben ausdrücken und erhält eine Gleichgewichtsbedingung von der Form:

$$[(\varphi_1 - Rlc_1) + a_2(\varphi_2 - Rlc_2) + a_3(\varphi_3 - Rlc_3) + \ldots]\,\delta n_1 = 0.$$

Die a in dieser Formel sind algebraische (positive oder negative) rationale Zahlen. Da δn_1 willkürlich bleibt, kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn der mit δn multiplizierte Faktor Null wird. Hierdurch bekommt man eine Gleichgewichtsbedingung von der Form $c_1 c_2^{a_2} c_3^{a_3} \ldots = \text{Konst.}$ Man erhält nur eine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung. Erst wenn man die stöchiometrischen Bedingungen hinzuzieht, hat man so viele Gleichungen, als nötig sind, um die Gleichgewichtskonzentrationen zu berechnen. Diese sind selbstverständlich von den Konstanten der stöchiometrischen Gleichungen (den Gesamtkonzentrationen unveränderlicher Atomgruppen) abhängig; aber das in der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung auftretende Konzentrationsverhältnis ist von den Gesamtkonzentrationen unabhängig, da die φ nicht davon abhängen.

Handelt es sich nicht um ein einziges Reaktionspaar, sondern um simultane Gleichgewichte, so nimmt man an, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jeder einzelnen möglichen Reaktion für sich allein ausführbar sind. Dadurch bekommt man selbstverständlich auch bei simultanen Gleichgewichten dieselbe Gleichgewichtsbedingung für jedes Reaktionspaar, als wenn dieses allein da wäre [1]).

Im Falle der gegenseitigen Umwandlung von drei Isomeren (Abschnitt IV) hat man z. B. die Gleichgewichtsbedingung:

$$(\varphi_1 - Rlc_1)\,\delta n_1 + (\varphi_2 - Rlc_2)\,\delta n_2 + (\varphi_3 - Rlc_3)\,\delta n_3 = 0.$$

Man setzt nun voraus, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne der Reaktion $M_1 \rightleftarrows M_2$ (ohne Berücksichtigung der anderen Umwandlungen)

[1]) Siehe z. B. Planck, Thermodynamik 209. 225. 241. 244; Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 329.



möglich sind. Dann wird $\delta n_3 = 0$, $\delta n_2 = -\delta n_1$, und man erhält:

$$\left(\varphi_1 - \varphi_2 - Rl\frac{c_1}{c_2}\right)\delta n_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{c_1}{c_2} = \text{Konst.}$$

Analog ergiebt sich die Konstanz der Verhältnisse $\frac{c_2}{c_3}$ und $\frac{c_3}{c_1}$.

Die Annahme, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jedes einzelnen Reaktionspaares möglich seien, ist übrigens in den meisten Fällen nicht nötig. Wenn man sie fallen lässt, aber die Voraussetzung macht, dass die δn nur durch stöchiometrische Bedingungen (entsprechend den angenommenen Reaktionsgleichungen) verknüpft sind, bekommt man in der Regel dieselben Gleichgewichtsbedingungen. Im Falle der Umwandlung von drei Isomeren besteht zwischen den δn die stöchiometrische Beziehung $\delta n_1 + \delta n_2 + \delta n_3 = 0$. Eliminiert man mit Hilfe dieser Gleichung δn_3 aus der Gleichgewichtsbedingung, so erhält man:

$$\left(\varphi_1 - \varphi_3 - Rl\frac{c_1}{c_3}\right)\delta n_1 + \left(\varphi_2 - \varphi_3 - Rl\frac{c_2}{c_3}\right)\delta n_2 = 0.$$

Die Annahme, dass die δn nur durch die stöchiometrischen Beziehungen miteinander verknüpft sind, schliesst die Annahme in sich, dass in der vorstehenden Gleichung δn_1 und δn_2 voneinander unabhängig sind und daher beliebig variiert werden können. Dann kann die Gleichgewichtsbedingung nur erfüllt werden, wenn die Faktoren von δn_1 und δn_2 für sich Null sind. Man bekommt also die Bedingungen:

$$l\frac{c_1}{c_3} = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{R} = lK_3, \quad l\frac{c_3}{c_2} = \frac{\varphi_3 - \varphi_2}{R} = lK_2.$$

In diesen Bedingungen ist die dritte Gleichgewichtsbedingung:

$$l\frac{c_2}{c_1} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{R} = lK_1 = -lK_2 - lK_3$$

bereits enthalten.

Allgemein lassen sich die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den δn in folgender Weise ermitteln. Es sollen folgende Reaktionspaare stattfinden:

$$\text{I.} \quad \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \cdots \rightleftarrows \alpha_1' M_1 + \alpha_2' M_2 + \cdots$$
$$\text{II.} \quad \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \cdots \rightleftarrows \beta_1' M_1 + \beta_2' M_2 + \cdots$$

. . . .

Eine virtuelle Verschiebung im Sinne der Reaktionsgleichung I. soll die Molekelzahlen um $\delta' n_1, \delta' n_2, \ldots$ ändern, eine Verschiebung im Sinne der Reaktionsgleichung II. um $\delta'' n_1$, $\delta'' n_2$ u. s. w.

Dann ist jede mögliche Variation von M_1 gleich der Summe der möglichen Variationen von M_1 nach den einzelnen Reaktionsgleichungen;

also: $\delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1 + \cdots$

Ebenso ist: $\delta n_2 = \delta' n_2 + \delta'' n_2 + \cdots$ u. s. w.

Ferner liefert jede Reaktionsgleichung stöchiometrische Beziehungen zwischen den $\delta' n$ von der Form:

$$\frac{\delta' n_1}{\alpha_1 - \alpha_1'} = \frac{\delta' n_2}{\alpha_2 - \alpha_2'} = \cdots$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den δn ermitteln und diese in die Gleichgewichtsbedingung einführen.

Als Beispiel sollen folgende Reaktionen angenommen werden:

$$\alpha M_1 + M_2 \rightleftarrows M_3,$$
$$\beta M_1 + M_4 \rightleftarrows M_5,$$
$$(\alpha - \beta) M_1 + M_2 + M_5 \rightleftarrows M_3 + M_4.$$

Man hat: $\delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1 + \delta''' n_1$ u. s. w.

(fünf Gleichungen, da fünf Molekelarten in Betracht kommen), ferner acht stöchiometrische Beziehungen:

$$\frac{\delta' n_1}{\alpha} = \delta' n_2 = -\delta' n_3,$$

$$\frac{\delta'' n_1}{\beta} = \delta'' n_4 = -\delta'' n_5,$$

$$\frac{\delta''' n_1}{\alpha - \beta} = \delta''' n_2 = \delta''' n_5 = -\delta''' n_3 = -\delta''' n_4.$$

Durch Elimination der δ' folgt:

$$\delta n_2 = -\delta n_3,$$
$$\delta n_4 = -\delta n_5,$$
$$\alpha \delta n_2 + \beta \delta n_4 = \delta n_1.$$

Nimmt man nun an, dass zwischen den δn nur diese stöchiometrische Beziehungen bestehen, so geht die Gleichgewichtsbedingung $\Sigma(\varphi_1 - Rlc_1)\delta n_1$ durch Elimination von δn_3, δn_4 und δn_5 über in:

$$\left[(\varphi_1 - Rlc_1) + \frac{1}{\beta}\left(\varphi_4 - \varphi_5 - Rl\frac{c_4}{c_5}\right)\right]\delta n_1 +$$
$$+ \left[\left(\varphi_2 - \varphi_3 - Rl\frac{c_2}{c_3} - \frac{\alpha}{\beta}\left(\varphi_4 - \varphi_5 - Rl\frac{c_4}{c_5}\right)\right]\delta n_2 = 0,$$

wo δn_1 und δn_2 voneinander unabhängig sind. Hieraus folgen die Gleichgewichtsbedingungen:

$$c_1\left(\frac{c_4}{c_5}\right)^{\frac{1}{\beta}} = K_1, \qquad \frac{c_2}{c_3}\left(\frac{c_5}{c_4}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}} = K_2,$$

wo K_1 und K_2 Konstanten sind. Diese Gleichgewichtsbedingungen sind mit den gewöhnlichen identisch. Denn es ist:

$$\frac{c_1^\alpha c_2}{c_3} = K_1^\alpha K_2, \quad \frac{c_1^\beta c_4}{c_5} = K_1^\beta, \quad \frac{c_1^{\alpha-\beta} c_2 c_5}{c_3 c_4} = K_1^{\alpha-\beta} K_2.$$

In vielen (aber nicht in allen) Fällen, in denen das Paradoxon auftritt, versagt diese Art zu rechnen insofern, als es nicht möglich ist, die δ' zu eliminieren. Im Falle des Abschnittes VI. hat man:

$$\delta' n_1 = -\delta' n_2, \quad \delta'' n_2 = \delta'' n_3 = -\delta'' n_1 = -\delta'' n_4,$$
$$\delta''' n_4 = -\delta''' n_3, \quad \delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1$$

und ähnliche Gleichungen für δn_2, δn_3 und δn_4. Daraus folgt:

$$\delta n_2 = -\delta n_1 \quad \text{und:} \quad \delta n_4 = -\delta n_3.$$

Für δn_1 und δn_2 hat man:

$$\delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1 \quad \text{und:} \quad \delta n_3 = \delta'' n_3 + \delta''' n_3,$$

wobei $\delta'' n_1 = -\delta'' n_3$ ist. δn_1 und δn_3 sind also nicht völlig voneinander unabhängig, da sie ein Glied gemeinsam haben. Die Art der Abhängigkeit und somit die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung bleibt aber unbestimmt, solange man nicht über die δ' bestimmte Annahmen macht.

Hierdurch wird bereits die Annahme nahegelegt, dass zwischen den δn auch Beziehungen nicht stöchiometrischer Art bestehen können. Die gewöhnliche thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erhält man, wenn man annimmt, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jedes einzelnen Reaktionspaares möglich sind, oder allgemeiner, wenn virtuelle Verschiebungen wenigstens nach zwei Reaktionsgleichungen beliebig gewählt werden können. Sind z. B. $\delta' n_1$ und $\delta''' n_3$ willkürlich, so gilt das gleiche auch für δn_1 und δn_3. Dann folgt:

$$l\frac{c_2}{c_1} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{R} \quad \text{und} \quad l\frac{c_4}{c_3} = \frac{\varphi_4 - \varphi_3}{R}.$$

Bei den Reaktionsgleichungen $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $2M_1 \rightleftarrows 2M_2$, in welchem Falle ebenfalls das Paradoxon auftritt, findet man dagegen $\delta n_1 = -\delta n_2$ und damit ohne weitere Annahmen die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung.

Wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich ist, beruhen die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen auf der Annahme, dass die Variationen der Molekelzahlen **nur** durch stöchiometrische Bedingungen beschränkt sind, dass also die im reagierenden System herrschenden Bedingungen alle Änderungen zulassen, welche mit den angenommenen Reaktionsgleichungen im Ein-

klange, mit den stöchiometrischen Beziehungen also nicht im Widerspruche stehen.

Nun erhebt sich die Frage, ob diese Annahme notwendig ist. Ich will vorläufig hierzu nicht Stellung nehmen; aber immerhin kann ich augenblicklich keine Thatsache anführen, welche die entgegengesetzte Annahme unmöglich machen würde, nämlich die, dass die möglichen Variationen der Molekelzahlen nicht bloss durch stöchiometrische Bedingungen, sondern auch noch durch andere Bedingungen beschränkt sind. Lässt man die letztere Annahme zu, so können die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen eine wesentlich andere Gestalt annehmen.

Ich beschränke mich darauf, das an dem Beispiele der Umwandlung der drei Isomeren zu zeigen. Angenommen, es gebe zwischen den δn eine nicht stöchiometrische Beziehung, welche eine Abhängigkeit der durch die stöchiometrischen Gesetze unbestimmt gelassenen Variationen δn_1 und δn_2 herstellt, und diese Beziehung habe die Form $\delta n_1 = a\,\delta n_2$, wo a auch eine Funktion der Gesamtkonzentration sein kann, so geht die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung über in:

$$\left[a\left(\varphi_1 - \varphi_3 - Rl\frac{c_1}{c_3}\right) + \left(\varphi_2 - \varphi_3 - Rl\frac{c_2}{c_3}\right)\right]\delta n_2 = 0.$$

Daraus folgt:

$$l\left(\frac{c_1}{c_3}\right)^a + l\frac{c_2}{c_3} = \frac{a(\varphi_1 - \varphi_3)}{R} + \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{R},$$

oder:

$$\left(\frac{c_1}{c_3}\right)^a\left(\frac{c_2}{c_3}\right) = f(a).$$

Die Annahme, dass die Variationen der Molekelzahlen nur durch stöchiometrische Gesetze beschränkt sind, hatte zwei thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen geliefert, welche zusammen mit der stöchiometrischen Bedingung, dass die Gesamtkonzentration unveränderlich ist, zur Bestimmung der drei Gleichgewichtskonzentrationen ausreichen. Die Annahme einer weiteren ausser der stöchiometrischen Bedingung führt dagegen nur zu einer thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung; diese giebt für ein willkürlich gewähltes c_1 unzählig viele Wertepaare von c_2 und c_3, die sämtlich die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erfüllen. Welches von diesen Wertepaaren wirklich dem Gleichgewichte entspricht, kann nur mit Hilfe der sonstigen, dem Systeme auferlegten Bedingungen entschieden werden.

Die Konzentrationsverhältnisse, welche nach der üblichen Gleichgewichtsbedingung von der Gesamtkonzentration unabhängig sind, können

nunmehr von ihr abhängig sein, wenn a eine Funktion derselben ist; sie müssen es aber nicht sein. Denn $l\frac{c_1}{c_3} = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{R}$ und $l\frac{c_2}{c_3} = \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{R}$ sind immer Lösungen der neuen, unter geänderten Voraussetzungen abgeleiteten thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Diese Lösungen müssen aber nicht notwendig mit den im Systeme herrschenden Bedingungen im Einklange stehen; es ist ebensowohl möglich, dass nur andere Lösungen der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung mit den erwähnten Bedingungen des Systems im Einklange stehen und daher die wahren Gleichgewichtsbedingungen darstellen. Dann könnte eine Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse von der Gesamtkonzentration auftreten.

Vielleicht darf sogar die Frage aufgeworfen werden, ob die Molekelzahlen in einem im Gleichgewichte befindlichen homogenen Systeme überhaupt als variierbar angesehen werden dürfen. Würde man sie als unvariierbar ansehen, so würde die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung wegen:

$$\delta n_1 = \delta n_2 = \ldots = 0$$

erfüllt sein; das Gleichgewicht würde lediglich durch die sonstigen, dem Systeme auferlegten Bedingungen und nicht durch die Thermodynamik bestimmt sein. Auf diesen Punkt werde ich noch zurückkommen.

Analoge Möglichkeiten bestehen bei mechanischen Problemen. Für vertikal verschiebbare Massen gilt $\Sigma p_1 \delta s_1 = 0$. Hat man bloss zwei Massen, und sind die δs voneinander unabhängig, so ist die Gleichgewichtsbedingung $p_1 = p_2 = 0$. Besteht die Beziehung $\delta s_1 = -\delta s_2$ (Verbindung durch eine über eine Rolle laufende Schnur), so muss sein $p_1 = p_2$. Sind endlich die Massen festgeklemmt, so ist $\delta s_1 = \delta s_2 = 0$. Die p bleiben dann willkürlich.

Die vorstehenden Betrachtungen genügen jedenfalls, um zu zeigen, dass die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit der Annahme stehen und fallen, dass die Variationen der Molekelzahlen **nur** durch die stöchiometrischen Bedingungen beschränkt sind. Ob man von dieser Annahme abgehen kann, lasse ich vorläufig dahingestellt. Aber solange nicht bewiesen ist, dass diese Annahme **notwendig** ist, können die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen, auch wenn sie von den üblichen thermodynamischen abweichen, nicht ohne weiteres als unrichtig bezeichnet werden.

Man könnte vielleicht meinen, dass die Annahme von lediglich stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Variationen darum notwendig sei, weil man die üblichen thermodynamischen Gleichgewichts-



bedingungen mittels halbdurchlässiger Wände[1]) ableiten kann. Es ist aber leicht einzusehen, dass die van't Hoffsche Ableitung nur dann in der üblichen Weise durchgeführt werden kann, wenn man die Annahme macht, dass es Wände giebt, die nur je eine der reagierenden Molekelarten durchlassen, die anderen dagegen nicht. Die Annahme von anderen, als rein stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Variationen würde zu der Annahme nötigen, dass man einem homogenen Systeme nicht jede beliebige Molekelart für sich allein mittels halbdurchlässiger Wände entziehen kann. Ich sehe in letzterer Annahme nichts Unzulässiges. Die Durchlässigkeit der Wände für verschiedene Molekelarten hängt jedenfalls in gesetzmässiger Weise von der Natur derselben ab; es ist kaum wahrscheinlich, dass es Wände giebt, die von zwei einander nahestehenden Molekelarten die eine leicht durchlassen, die andere dagegen gar nicht. Überdies hat Planck[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass die übliche Thermodynamik zu dem Schlusse führt, dass es keine im absoluten Sinne semipermeable Wand geben kann. Somit kann die Annahme, dass es in bestimmten Fällen unmöglich sei, zwei Molekelarten einzeln und voneinander unabhängig einem homogenen Systeme durch semipermeable Wände zu entziehen, nicht als ausgeschlossen betrachtet werden.

IX. Die Beziehungen zwischen Kinetik und Thermodynamik.

Bei der Erörterung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sind die numerischen Konzentrationen benutzt worden, während sich die Kinetik der räumlichen Konzentrationen bedient, d. h. der Molekelzahlen in der Volumeinheit. Indes kann man für verdünnte Lösungen alles, was für die eine Art von Konzentrationen gilt, auf die andere übertragen.

Die numerische Konzentration des Stoffes M_1 ist definiert durch $c_1 = \frac{n_1}{\Sigma n_1}$, die räumliche durch $C_1 = \frac{n_1}{V}$. Für ideale Gase ist $V = \frac{RT\Sigma n_1}{p}$, daher $C_1 = \frac{n_1 p}{RT\Sigma n_1} = \frac{p}{RT} c_1 = Ec_1$, wo E bei konstantem p und T konstant ist. Dadurch wird $\Sigma(\varphi_1 - Rlc_1)\delta n_1 = \Sigma(\varphi_1 + RlE - RlC_1)\delta n_1$. Benutzt man also die räumlichen Konzentrationen, so ist nur die Konstante φ_1 durch die Konstante $\varphi_1 + RlE$ zu ersetzen. Für verdünnte Lösungen gilt ähnliches. Denn für Lösungen ist $C_1 =$

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie 1, 100.

[2]) Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig, Veit 1897. S. 220.

$\frac{\Sigma n_1}{V} c_1$. Da aber in verdünnten Lösungen die Molekelzahlen der gelösten Stoffe gegenüber der des Lösungsmittels vernachlässigt werden können, ist $\frac{\Sigma n_1}{V}$ annähernd gleich der räumlichen Konzentration des Lösungsmittels, welche ebenfalls als annähernd konstant betrachtet werden kann und daher dieselbe Rolle spielt, wie der Faktor E bei den Gasen.

Ferner ist zu beachten, dass die verwendeten thermodynamischen Formeln sich auf konstanten Druck, die kinetischen auf konstantes Volum[1]) beziehen. Aber auch hierdurch wird die Vergleichbarkeit der beiden Gleichgewichtsbedingungen nicht gestört. Für flüssige und feste Lösungen kommt in Betracht, dass Druckänderungen auf das Gleichgewicht nur geringen Einfluss haben. Für Gase lässt sich thermodynamisch leicht ableiten, dass die aus den räumlichen Konzentrationen gebildeten Konzentrationsverhältnisse vom Drucke unabhängig sind. Sie sind daher auch bei konstantem Volum konstant.

Nachdem dies vorausgeschickt ist, lässt sich ein Grund angeben, warum die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit den kinetischen nicht immer im Einklange stehen. Indem die gewöhnliche Thermodynamik voraussetzt, dass zwischen den möglichen Variationen nur stöchiometrische Beziehungen bestehen, nimmt sie an, dass bei simultanen Gleichgewichten in der Regel mehr als eine Molekelzahl unabhängig veränderlich ist. Für die Kinetik giebt es nur eine unabhängige Veränderliche, die Zeit.

Man könnte nun folgende Überlegung anstellen. Statt der Zeit kann man auch die Molekelzahl einer der vorhandenen Molekelarten (z. B. M_1) als unabhängige Veränderliche wählen. Durch diese sind dann alle anderen Molekelzahlen und die Zeit bestimmt. Demgemäss setzt die Kinetik voraus, dass nur eine Molekelzahl unabhängig veränderlich ist; ist eine Variation gewählt, so sind die anderen dadurch bestimmt. Man könnte nun setzen:

$$\delta n_2 : \delta n_1 = -\delta \frac{n_2}{V} : -\delta \frac{n_1}{V} = \delta \xi_2 : \delta \xi_1,$$

da die Formeln der Kinetik für konstantes Volum gelten. Ferner könnte man annehmen:

$$\delta n_2 : \delta n_1 = \delta \xi_2 : \delta \xi_1 = \left[\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right],$$

wo der eingeklammerte Ausdruck sich auf das Gleichgewicht beziehen

[1]) **Wegscheider**, Monatsh. f. Chem. **21**, 773; diese Zeitschr. **35**, 577 (1900).

soll. Durch Einführung dieser Beziehung zwischen den Variationen bekommt man thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen, welche die auf S. 287 angegebene Form haben und die Möglichkeit einer Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse von den Gesamtkonzentrationen zulassen. Die Verhältnisse $\left[\frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt}\right]$ erscheinen unter der Form $\frac{0}{0}$. Bestimmt man ihren Wert, so findet man, soweit ich es übersehe, in allen Fällen, in denen das Paradoxon auftritt und mindestens zwei stöchiometrisch voneinander unabhängige Variationen vorkommen, Werte, welche von den Gesamtkonzentrationen abhängen.

Ich gehe auf diese Betrachtungsweise nicht näher ein, denn sie reicht nicht aus, um bei den simultanen Gleichgewichten $M_1 \rightleftarrows M_2$ und $2\,M_1 \rightleftarrows 2\,M_2$ Übereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik herzustellen. Auch in diesem Falle tritt das Paradoxon auf; es tritt aber bei der üblichen thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung nur eine unabhängige Variable auf, und es kann daher von der Einführung weiterer Beziehungen zwischen den stöchiometrisch unabhängigen Variablen keine Rede sein. Hier kann die Thermodynamik mit der Kinetik nur in Einklang gebracht werden, wenn man das nach Einführung der stöchiometrischen Bedingung übrigbleibende δn gleich Null setzt, also die betreffende Molekelzahl als beim Gleichgewichte nicht variierbar ansieht. Hieraus geht besonders klar der Unterschied zwischen der üblichen thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung hervor; die Thermodynamik setzt in der Formel $\Sigma(\psi_1 - Rlc_1)\,\delta n_1 = 0$ nach Einführung der stöchiometrischen Beziehungen die Faktoren der übrigbleibenden δn gleich Null, die Kinetik dagegen die δn selbst. Ich kann dieses Verfahren der Kinetik nicht ohne weiters als unzulässig erklären, und zwar auf Grund folgender Erwägung.

Die kinetischen Annahmen führen schon bei den einfachen Gleichgewichten zu der Annahme, dass beim Gleichgewichte nicht jede Umwandlung aufhört, sondern ein stationärer Zustand eintritt, derart, dass zwei entgegengesetzte Umwandlungen mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen[1]). In jenen Fällen, wo das Paradoxon auftritt, ist die kinetische Gleichgewichtsbedingung so beschaffen, dass zwei oder mehrere, durch verschiedene Reaktionsgleichungen auszudrückende Umwandlungen fortwährend stattfinden, und ihre Geschwindigkeiten Werte haben, vermöge deren die durch die einzelnen Umwandlungen hervorgebrachten Konzentrationsveränderungen sich gegenseitig aufheben. Es scheint mir

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 538.

denkbar, dass die Bedingungen für solche stationäre Umwandlungen überhaupt nicht thermodynamisch bestimmt werden können, ebenso wie die Bedingungen für das Auftreten stationärer oder periodischer Bewegungen sich nicht aus dem Prinzip der virtuellen Verschiebungen oder aus der Bedingung des Minimums der potentiellen Energie ergeben.

Beim mathematischen Pendel z. B. sind virtuelle Verschiebungen auf einer Kugelfläche möglich. Das Minimum der potentiellen Energie tritt ein, wenn der Schwerpunkt sich lotrecht unter dem Aufhängepunkte befindet. Aber nichtsdestoweniger dauert die Pendelschwingung ewig, wenn Dämpfungen fehlen, und wenn nicht andere Körper herbeigebracht werden, welche dem Pendel die kinetische Energie entziehen. Das dämpfungsfreie Pendel stellt, insolange sein Gang nicht künstlich gestört wird, ein unveränderliches, abgeschlossenes System vor, dessen kinetische Energie ein Bestandteil seiner inneren Energie ist.

Eine noch bessere Analogie zum chemischen Gleichgewichte nach der kinetischen Auffassung, als das gewöhnliche Pendel, dessen Schwingungen in einer Vertikalebene stattfinden, liefert ein mathematisches Pendel, dessen Massenpunkt in einer Horizontalebene einen Kreis, und dessen gewichtsloser Faden eine Kegelfläche beschreibt (konisches Pendel). Auch hier ist ein Zustand beständig, bei dem die potentielle Energie kein Minimum ist. Würde man diesen Zustand irrtümlich als ein Gleichgewicht auffassen, so müsste man bei Anwendung des Prinzips der virtuellen Verschiebungen alle Variationen als mit den Bedingungen des Systems unverträglich ansehen, welche eine vertikale Komponente liefern, obwohl in Wirklichkeit alle Verschiebungen des Massenpunktes in einer Kugelfläche mit den vorhandenen starren Verbindungen verträglich sind.

Analog können vielleicht die chemischen Gleichgewichte aufgefasst werden. Wenn sie in Wirklichkeit nicht Gleichgewichte, sondern stationäre Umwandlungen sind, wird man vielleicht ähnlich wie beim letzterwähnten Pendel die Bedingung für das Auftreten dieses stationären Zustandes aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung nur erhalten können, wenn man den Variationen Bedingungen auferlegt, die nicht in der Natur des G l e i c h g e w i c h t sproblems begründet sind. In diesem Sinne kann man die Variationen in der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung gleich Null setzen. Derartige Umwandlungen repräsentieren einen bestimmten Vorrat von verwandelbarer Energie, der nicht von selbst kleiner werden kann; er kann nur in andere Energien umgewandelt werden, wenn durch Hinzufügung anderer Stoffe oder sonstige Änderungen der äusseren Bedingungen eine Umwandlung

erzwungen wird, welche den bestehenden Zustand in einen anderen überführt.

Bei Annahme derartiger stationärer Umwandlungen lässt sich noch ein weiterer Grund angeben, der die Nichtübereinstimmung der kinetischen und thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erklärlich macht. Bei der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen wird vorausgesetzt, dass die innere Energie U einer Lösung gegeben ist durch $U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + \ldots$, wo die n die Molekelzahlen, die u Grössen bedeuten, die nicht von den Molekelzahlen, sondern nur von Druck, Temperatur und der Beschaffenheit der vorhandenen Molekeln abhängen. Die Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Molekeln wird überdies derart angenommen, dass, wenn der Index Null sich auf das Lösungsmittel bezieht, n_1 nur von der Natur der Molekelart M_1 und von der Natur des Lösungsmittels, aber nicht von den anderen mitgelösten Substanzen abhängt[1]). Wenn die Gleichgewichte thatsächlich stationäre Umwandlungen sind, derart, dass die Umwandlung selbst einen bestimmten Energieinhalt repräsentiert, so kann die von der Thermodynamik gemachte Annahme über die innere Energie der Lösungen nicht mehr zutreffend sein. Betrachtet man z. B. den im Abschnitte VI. behandelten Fall des Paradoxons, so wird die Energie der Lösung, wenn nur M_1 und M_2 anwesend und im Gleichgewichte sind, gegeben sein durch $n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2$. Sind nur M_3 und M_4 anwesend, so erhält man einen ähnlichen Ausdruck. Sind dagegen alle vier Molekelarten anwesend, so kann beim Bestehen einer stationären Umwandlung, die nur bei Gegenwart aller vier Stoffe möglich ist, die innere Energie nicht mehr $\Sigma n u$ sein, sondern es muss ein Glied hinzukommen, welches von der Wechselwirkung zwischen M_1 und M_2 einerseits, M_3 und M_4 andererseits abhängt.

Die Kinetik setzt also voraus, dass die homogenen Systeme Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen zeigen. Damit setzt sie sich keineswegs in Widerspruch mit den Thatsachen; denn es giebt wohl keine idealen Gase und keine idealen verdünnten Lösungen.

Dass nicht bei jeder stationären chemischen Umwandlung die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung ungültig werden muss, findet ein Analogon darin, dass bei einer Kugel, die sich in einer Horizontalebene in einer starren und reibungslosen kreisförmigen Rinne bewegt, die Bedingung des Minimums der potentiellen Energie erfüllt ist.

Die im Vorstehenden angedeutete Auffassung des chemischen

[1]) Planck, Thermodynamik S. 212.

Gleichgewichtes ist nur möglich, wenn die angenommenen stationären Umwandlungen keiner Dämpfung unterliegen, oder wenn die vorhandenen Dämpfungen durch die wirkenden Kräfte gerade kompensiert werden. Diese Annahme kann nicht als unzulässig betrachtet werden, solange man hinsichtlich der Bewegungen der Molekeln in der kinetischen Gastheorie ähnliche Annahmen macht.

Somit führen die gegebenen Betrachtungen zu dem Schlusse, dass die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht notwendig mit der Wirklichkeit übereinstimmen müssen. Ich bin mir wohl bewusst, dass die hier angeregten Fragen noch einer gründlichen Prüfung bedürfen. Diese Zeilen haben nur den Zweck, eine Besprechung des Problems der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen herbeizuführen.

X. Die Bedeutung des Paradoxons.

Der Widerspruch zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung entsteht dadurch, dass man gleichzeitig folgende zwei Annahmen macht:

1. Bei der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung sind die möglichen Variationen der Molekelzahlen nur durch die stöchiometrischen Bedingungen beschränkt.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher simultaner Reaktionen sind voneinander unabhängig.

Sobald eine von diesen beiden Annahmen fallen gelassen wird, verschwindet das Paradoxon.

Betrachtungen, welche das Fallenlassen der ersteren Annahme als zulässig erscheinen lassen, habe ich in den beiden vorhergehenden Abschnitten gegeben.

Auch die zweite Annahme ist nicht unerlässlich. Die Grundannahmen der Kinetik nötigen zwar nicht, Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten anzunehmen. Aber immerhin ist das Bestehen solcher Beziehungen nicht unwahrscheinlich. Die Geschwindigkeitskonstanten sind jedenfalls Funktionen der Natur der an den Reaktionen beteiligten Molekelarten (bei gegebener Temperatur und gegebener Beschaffenheit des Mediums). Diese Funktionen werden sich als Gleichungen darstellen lassen, in denen von der Natur der Molekelarten abhängige Parameter vorkommen. Es ist möglich, dass sich aus diesen Gleichungen durch Elimination der auf die Natur der reagierenden Molekelarten bezüglichen Grössen Gleichungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten ergeben, in denen keine anderen Grössen vorkommen. Not-

wendig ist das jedoch nicht, und zwar selbst dann nicht, wenn die Zahl der Reaktionen grösser ist als die der reagierenden Molekeln; es ist ja möglich, dass für eine Molekelart mehrere voneinander unabhängige Parameter in die Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstanten eintreten[1]). Aber die Möglichkeit, dass Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bestehen, welche das chemisch-dynamische Paradoxon zum Verschwinden bringen, kann gegenwärtig nicht ausgeschlossen werden.

Ich kann derzeit keine theoretischen Erwägungen beibringen, welche zwischen den beiden miteinander unverträglichen Annahmen entscheiden könnten. Aber auch die Erfahrungsthatsachen gestatten keine sichere Entscheidung.

Für die Annahme, dass die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen beim Auftreten des Paradoxons keine reelle Bedeutung haben, scheint das experimentell gefundene Prinzip der Einfachheit der Reaktionsgleichungen[2]) zu sprechen. Das Paradoxon tritt, wie früher gezeigt wurde, nur bei Annahme von Reaktionsgleichungen auf, welche auf Grund des erwähnten Prinzips als unwahrscheinlich zu bezeichnen sind. Aber es ist zu beachten, dass auch katalytisch beschleunigte Reaktionen, die ja sehr häufig vorkommen, sich dem Prinzip der Einfachheit nicht fügen, wenigstens, wenn man den Katalysator als an der Reaktion beteiligt ansieht und die Reaktionsgleichungen dementsprechend formuliert[3]). Ich werde übrigens im nächsten Abschnitte zeigen, dass auch bei katalytischen Wirkungen ein Widerspruch zwischen der Thermodynamik und der Kinetik auftritt.

Die übliche thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen ist jedenfalls aufzugeben, wenn Gleichgewichte existieren, bei denen das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist. Das könnte bei der elektrolytischen Dissociation guter Leiter der Fall sein. Indes ist es bisher nicht völlig ausgeschlossen, dass die hier auftretenden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz nur scheinbare sind und daher kommen, dass die Leitfähigkeit keinen Massstab für den Dissociationsgrad bildet. Insolange diese Erklärung der Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetze möglich ist, wird man schwerlich die verwickeltere Erklärung durch Annahme von nicht stöchiometrischen Beziehungen

---

[1]) Vergl. Wegscheider, Österr. Chemikerzeitung 1901, S. 5—6.

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 239; van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie I, 196. 197.

[3]) Vergl. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **21**, 372. 702; diese Zeitschr. **34**, 299 (1900); **35**, 520 (1900).

zwischen den möglichen Variationen der Molekelzahlen, beziehungsweise durch das Auftreten von merkwürdigen simultanen Gleichgewichten bevorzugen können. Aber immerhin scheint mir die letztere Erklärung möglich; es wird darauf näher einzugehen sein, wenn sich auf anderen denkbaren Wegen unüberwindliche Schwierigkeiten ergeben sollten, und wenn insbesondere auch Erklärungen auf Grund der Annahme einer mit der Konzentration des Elektrolyten veränderlichen Beschaffenheit des Mediums oder durch andere einfachere Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen nicht haltbar sind.

Indem ich diese Betrachtungen veröffentliche, möchte ich mich keineswegs dem Verdachte aussetzen, als wollte ich die Preisgebung der bisher angenommenen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen befürworten. Vielmehr halte ich die Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten simultaner Reaktionen nicht voneinander völlig unabhängig sind, für viel wahrscheinlicher. Aber es scheint mir nützlich, darauf aufmerksam zu machen, dass Zweifel an der Notwendigkeit der üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen möglich sind. „Man kann nicht mathematisch beweisen, dass die Natur so sein müsse, wie sie ist“[1]). Die übliche thermodynamische und die kinetische Behandlungsweise der chemischen Gleichgewichte sind zwei verschiedene Versuche, die Erscheinungen unter einen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Die aus ihnen zu ziehenden Folgerungen unterscheiden sich selbst bei Annahme voneinander unabhängiger Geschwindigkeitskonstanten nur in verhältnismässig wenigen, zum Teile vielleicht gar nicht existierenden Fällen. Ob beide Betrachtungsweisen brauchbar sind, oder eine von beiden oder gar keine, wird am sichersten die Erfahrung entscheiden.

XI. Über den Einfluss gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht.

Ich will an dieser Stelle den Einfluss gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht nicht erschöpfend behandeln, sondern nur darauf aufmerksam machen, dass auch in dieser Frage die übliche Thermodynamik und die Kinetik nicht immer zu denselben Ergebnissen führen.

Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für Gase und verdünnte Lösungen $\Sigma(\varphi_1 - R c_1)\,\delta n_1 = 0$ sagt aus, dass gelöste Kataly-

[1]) Mach, Die Mechanik in ihrer Entwickelung historisch-kritisch dargestellt. Leipzig, Brockhaus. S. 72 (1883).



satoren das Gleichgewicht nicht beeinflussen. Da der Katalysator bei der Reaktion keine Veränderung seiner Molekelzahl erfährt, ist seine Molekelzahl als nicht variierbar anzusehen, also das betreffende δn_1 gleich Null zu setzen. Dadurch fallen die auf Katalysatoren bezüglichen Glieder aus der Gleichgewichtsbedingung heraus. Die φ jener Stoffe aber, welche in der Gleichgewichtsbedingung stehen bleiben, hängen nach den gemachten Voraussetzungen nur von der Natur der betreffenden Molekelart, des Lösungsmittels (nur bei flüssigen und festen Lösungen), sowie von Temperatur und Druck ab, aber nicht von anderen Substanzen, die in kleiner Menge in der Lösung vorhanden sind. Wird die Menge des Katalysators durch die Reaktion verändert (Autokatalyse), so tritt der katalytisch wirksame Stoff genau so in die Gleichgewichtsbedingung ein, als wenn er nicht katalytisch wirksam wäre, da die δn nur von den stöchiometrisch möglichen Konzentrationsveränderungen abhängen, aber nicht von sonstigen Eigenschaften oder Wirkungen der Stoffe.

Vom Standpunkte der üblichen kinetischen Annahmen stellt sich die Sache so dar. Wenn das Reaktionspaar:

$$n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots \rightleftarrows n'_1 M'_1 + n'_2 M'_2 + \dots$$

stattfindet, und beide Reaktionen durch einen Katalysator von der Konzentration C beschleunigt werden, und wenn man ferner annimmt, dass die Geschwindigkeitskoëffizienten beider Reaktionen die Form $k_1 + k'_1 C$, beziehungsweise $k_2 + k'_2 C$ haben, so ist die kinetische Gleichgewichtsbedingung:

$$(k_1 + k_1' C) c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots = (k_2 + k_2' C) c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots$$

oder:

$$\frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots} = \frac{k_1 + k_1' C}{k_2 + k_2' C}.$$

Der Ausdruck für das Konzentrationsverhältnis beim Gleichgewichte ist also im allgemeinen von der Konzentration des Katalysators abhängig. Er wird aber in zwei Fällen davon unabhängig, nämlich:

1. wenn k_1 und k_2 Null sind, wenn also keine der beiden Reaktionen bei Abwesenheit des Katalysators eintritt (Wert des Konzentrationsverhältnisses $\frac{k_1'}{k_2'}$);

2. wenn zwischen den Konstanten die Beziehung:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1'}{k_2'} = a$$

besteht. Dann wird:

$$\frac{k_1 + k_1' C}{k_2 + k_2' C} = \frac{a(k_2 + k_2' C)}{k_2 + k_2' C} = a.$$

Der erste Fall kann auch als ein besonderer Fall des zweiten betrachtet werden.

Es ist leicht einzusehen, dass die Nichtübereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik hinsichtlich des Einflusses der Katalysatoren auf das Gleichgewicht mit dem im Abschnitte VI. behandelten Paradoxon eine weitgehende Ähnlichkeit aufweist (komplizierte Annahmen über die Reaktionsgleichungen, Auftreten einer stationären Umwandlung, Möglichkeit eines Gleichgewichtes ohne Gegenwirkungen, Eintreten der Übereinstimmung zwischen Kinetik und Thermodynamik bei bestimmten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten, Annahme von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen bei der kinetischen Auffassung).

Ich habe früher[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass man katalytisch beschleunigte Reaktionen, welche auch ohne Gegenwart des Katalysators eintreten, als Nebenwirkungen betrachten kann. Dann hat man zwei Paare von Gegenwirkungen; das eine Paar stellt die ohne den Einfluss des Katalysators eintretende Reaktion dar, das andere die durch den Katalysator bewirkte. Die Abweichung zwischen Thermodynamik und Kinetik tritt nur auf, wenn man die kompliziertere Annahme macht, dass beide Reaktionspaare nebeneinander eintreten; sie verschwindet, wenn man eins der Reaktionspaare weglässt.

Auch hier stehen die einzelnen Reaktionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte. Für den Fall der Umwandlung zweier Isomeren hat man z. B. die Reaktionsgleichungen:

$$M_1 \rightleftarrows M_2 \quad \text{und} \quad M_1 + M_3 \rightleftarrows M_2 + M_3 .$$

Sind die Geschwindigkeitskonstanten der vier Reaktionen k_1 bis k_4 und die Gesamtkonzentration von M_1 und M_2 gleich A, so folgt aus der kinetischen Gleichgewichtsbedingung und der stöchiometrischen Beziehung $C_1 + C_2 = A$:

$$C_1 = \frac{(k_2 + k_4 C_3) A}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3}, \qquad C_2 = \frac{(k_1 + k_3 C_3) A}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3}.$$

Bezeichnet man die Geschwindigkeiten der vier Reaktionen mit $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$, $\frac{du}{dt}$, so findet man beim Gleichgewichte:

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = \frac{A C_3 (k_1 k_4 - k_2 k_3)}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3},$$

$$\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = \frac{A C_3 (k_2 k_3 - k_1 k_4)}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3},$$

[1]) Monatsh. f. Chemie **21**, 704; diese Zeitschr. **35**, 521 (1900).

Diese Geschwindigkeiten sind entgegengesetzt gleich; wenn die erste Reaktion beim Gleichgewichte M_1 in M_2 verwandelt, so bewirkt das zweite die entgegengesetzte Umwandlung mit derselben Geschwindigkeit. Ein derartiges Gleichgewicht kann auch auftreten, wenn man $k_2 = k_3 = 0$ setzt, also bloss die Reaktionen $M_1 \rightarrow M_2$ und $M_2 + M_3 \rightarrow M_1 + M_3$ annimmt.

Für eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten ($k_1 k_4 = k_2 k_3$) verschwindet die Abweichung zwischen Thermodynamik und Kinetik, geradeso wie beim Paradoxon. Zugleich werden $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt}$ Null.

Es handelt sich also nach der kinetischen Auffassung hier wie beim Paradoxon nicht um ein Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern um eine stationäre Umwandlung von bestimmter Beschaffenheit.

Auch darin ist die Katalyse mit dem Paradoxon analog, dass Abweichungen von den idealen Gesetzen verdünnter Lösungen anzunehmen sind. Die Katalyse deutet ja auf eine Beeinflussung des Zustandes der reagierenden Stoffe durch andere in geringer Menge vorhandenen Körper hin, während man bei idealen verdünnten Lösungen solche Wechselwirkungen als ausgeschlossen ansieht.

Wie beim Paradoxon kann auch bei der Katalyse die Übereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik hergestellt werden, indem man bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten annimmt. Bei willkürlichen Werten der Geschwindigkeitskonstanten kann dagegen die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung mit der kinetischen nur in Einklang gebracht werden, wenn man das stöchiometrisch unbestimmt bleibende δn gleich Null setzt.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen Thermodynamik und Kinetik liegt auf dem Gebiete der Katalyse ebensowenig vor wie auf dem Gebiete der simultanen Gleichgewichte; sie ist auch nicht so leicht zu erbringen, als es vielleicht scheint.

Es wäre verfehlt, zu glauben, dass die Frage schon dadurch entschieden sei, dass ein auffälliger Einfluss der Konzentration des Katalysators auf das Gleichgewicht bisher nicht beobachtet wurde. Für Reaktionen, welche nur bei Gegenwart des Katalysators eintreten, fordert auch die Kinetik die Einflusslosigkeit des Katalysators auf das Gleichgewicht. Daher eignen sich u. a. Versuche über die Esterbildung nicht zur Entscheidung der Frage. Hier wirken die Wasserstoffionen als Katalysator. Ob in ihrer Abwesenheit überhaupt Reaktion eintritt, ist unbekannt, da sie nie völlig ausgeschlossen werden können. Zwar theo-

retisch, aber nicht experimentell brauchbar sind ferner Reaktionen, die für sich allein nur sehr langsam eintreten und durch Katalysatoren sehr stark beschleunigt werden. In solchen Fällen können in dem Ausdrucke $\frac{k_1 + k_1'C}{k_2 + k_2'C}$ k_1 und k_2 vernachlässigt werden; die Kinetik lässt daher annähernde Unabhängigkeit des Gleichgewichtes vom Katalysator erwarten. Es wird in der Regel nicht möglich sein, die Versuchsfehler so klein zu halten, dass eine etwaige Abhängigkeit sichergestellt werden kann. Gut brauchbar sind nur Reaktionen, die ohne Katalysator mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen und durch Katalysatoren nur mässig beschleunigt werden. Solche Fälle sind aber kaum untersucht; vielleicht ist es kein Zufall, dass sie so schwer zu finden sind.

Andererseits muss beachtet werden, dass ein kleiner Einfluss der Konzentration des Katalysators auf das Gleichgewicht nicht zum Aufgeben der üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nötigt. Letztere sind sehr wahrscheinlich Grenzgesetze, die in Wirklichkeit immer nur annähernd erfüllt sind. Es giebt ja keine idealen Gase. Wahrscheinlich giebt es ebensowenig verdünnte Lösungen im Sinne der Definition, dass ihre Eigenschaften lineare Funktionen der Molekelzahlen sind; diese Definition liegt aber der Planckschen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung zu Grunde. Wenn die Abweichungen vom additiven Charakter bei verdünnten Lösungen nicht mehr messbar sind, so beweist das nicht, dass sie nicht vorhanden sind. Es ist denkbar, dass die Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen hinsichtlich der katalytischen Wirkungen noch in das Gebiet des Messbaren fallen, wenn Verdünnungswärmen oder Volumänderungen beim Mischen nicht mehr messbar sind.

Somit ist auch die Betrachtung der katalytischen Vorgänge derzeit nicht im stande, das Problem der Beziehungen zwischen Thermodynamik und Kinetik beim Gleichgewichte zur Erledigung zu bringen.

Zusammenfassung.

1. Die von Euler angenommene Analogie zwischen der Esterverseifung und der Hydrolyse von Salzen besteht nicht, wenigstens nicht in der von ihm angenommenen Art. Hierdurch entfallen die von ihm darauf aufgebauten Schlüsse hinsichtlich der Theorie der Katalyse und des Zusammenhanges zwischen Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten.

2. Die Form der Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskoëffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten kann bei simultanen Gleich-

gewichten mit gemeinsamen Molekelarten eine andere sein als bei einzelnen Gleichgewichten. Das tritt dann ein, wenn das Gleichgewicht so beschaffen ist, dass die einzelnen Reaktionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern nur alle zusammen ihre Wirkungen gegenseitig aufheben.

3. Es sind Gleichgewichte denkbar, an deren Zustandekommen keine Gegenwirkungen beteiligt sind (z. B. indem nur die drei Reaktionen stattfinden, die in gleichen Zeiten gleiche Mengen von M_1 in M_2, von M_2 in M_3 und von M_3 in M_1 verwandeln).

4. Es wird gezeigt, wie im allgemeinen aus den Gesetzen der Kinetik die Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden können. Als Beispiele werden die gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren und das Stattfinden einer Anlagerungsreaktion mit nachfolgender Umlagerung des Anlagerungsproduktes besprochen. Für diese Beispiele wird die Beziehung zwischen den Gleichgewichtskoëffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten abgeleitet und gezeigt, dass die einzelnen Paare von Gegenwirkungen nur dann beim Gleichgewichte auch für sich allein im Gleichgewichte sind, wenn zwischen den Geschwindigkeitskonstanten eine bestimmte Beziehung besteht.

5. An dem Beispiele der gegenseitigen Umwandlung von drei Isomeren wird gezeigt, dass keine endlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zur Beobachtung gelangen können, wenn man annimmt, dass nur eines der drei Reaktionspaare mit endlicher, die beiden anderen dagegen mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen.

6. An einem besonderen Beispiele von simultanen Gleichgewichten wird gezeigt, dass die durch die Kinetik gegebenen Gleichgewichtsbedingungen bisweilen mit den üblichen thermodynamischen nicht im Einklange stehen, indem jene Konzentrationsverhältnisse, welche nach der Thermodynamik von den Gesamtkonzentrationen unabhängig sein sollen, nach der Kinetik davon abhängig werden. Dieses Paradoxon verschwindet, wenn man eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten annimmt, welche derart beschaffen ist, dass die einzelnen Paare von Gegenwirkungen beim Gleichgewichte auch für sich allein im Gleichgewichte stehen.

7. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen dieses Paradoxon auftritt.

8. Es werden die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen besprochen. Es zeigt sich, dass sie auf der Annahme beruhen, dass die denkbaren Variationen der Molekelzahlen beim Gleichgewichte nur durch stöchiometrische Beziehungen beschränkt sind. Ob

diese Annahme mit Notwendigkeit gemacht werden muss, ist zweifelhaft. Es wird ein Rechenschema angegeben, mit Hilfe dessen man diese stöchiometrischen Beziehungen aus den angenommenen Reaktionsgleichungen erhalten kann. Ferner ergiebt sich, dass in manchen Fällen, in denen das Paradoxon auftritt, die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nur erhalten werden können, wenn man ausserdem die Annahme macht, dass auch bei simultanen Gleichgewichten Variationen im Sinne jeder einzelnen Reaktionsgleichung möglich sind. Diese Annahme wurde bisher in allen Fällen gemacht; sie ist aber in den meisten Fällen nicht notwendig, um die üblichen Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten. Es wird gezeigt, dass die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung eine Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse von der Gesamtkonzentration zulässt, wenn man andere als rein stöchiometrische Beziehungen zwischen den Variationen der Molekelzahlen annimmt.

9. Es wird gezeigt, dass die Schlussfolgerungen aus den angewendeten thermodynamischen und aus den kinetischen Gleichgewichtsbedingungen miteinander vergleichbar sind, obwohl sich die ersteren auf konstanten Druck und numerische Konzentrationen, die letzteren auf konstantes Volum und räumliche Konzentrationen beziehen.

10. In den Fällen, wo das Paradoxon auftritt, ist das chemische Gleichgewicht nach der kinetischen Auffassung nicht ein wirkliches Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern eine stationäre Umwandlung. In diesem Umstande wird die Ursache der Abweichungen zwischen Thermodynamik und Kinetik vermutet, da es nach mechanischen Analogien wahrscheinlich ist, dass die übliche Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung nicht die Bedingungen für das Auftreten stationärer Umwandlungen angeben kann. Ausserdem schliesst diese Auffassung des Gleichgewichtes die Annahme von Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen in sich. Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung beruht aber gerade auf diesen Gesetzen.

11. Der bisweilen auftretende Widerspruch zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung kann gehoben werden, wenn man für diese Fälle annimmt, dass die bei der Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung auftretenden Variationen der Molekelzahlen nicht lediglich durch stöchiometrische Bedingungen beschränkt sind, oder wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei simultanen Reaktionen im allgemeinen nicht voneinander unabhängig sind. Beide Annahmen scheinen möglich zu sein. Die letztere Annahme lässt sich zu dem Prinzip der

Einfachheit der Reaktionsgleichungen in Beziehung bringen, da das Paradoxon nur bei Annahme von Reaktionen auftritt, die nach diesem Prinzip unwahrscheinlich sind. Für die erstere Annahme könnten die Abweichungen der starken Elektrolyse vom Massenwirkungsgesetze ins Treffen geführt werden. Diese Abweichungen sind jedoch derzeit kein genügender Grund, um die übliche thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsbedingung fallen zu lassen, da vorerst andere, einfachere Erklärungen hierfür als zulässig erscheinen.

12. Auch hinsichtlich des Einflusses gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht stimmen die Thermodynamik und die Kinetik nicht überein. Erstere fordert, dass das Gleichgewicht von der Konzentration des Katalysators unabhängig sei, während die letztere im allgemeinen die Abhängigkeit vorhersehen lässt, welche nur bei bestimmten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten verschwindet. Dieser Fall erweist sich als dem früher erwähnten Paradoxon völlig analog. Zur experimentellen Entscheidung zwischen den Forderungen der Thermodynamik und der Kinetik eignen sich nur Reaktionen, welche ohne Katalysator bereits mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen und durch den Katalysator nur mässig beschleunigt werden. Bisher ist eine experimentelle Entscheidung zwischen den thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtsbedingungen nicht erbracht.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.



Zur Theorie der ungesättigten Verbindungen.

Von

F. Willy Hinrichsen.

Sobald wir uns des Ausdruckes „ungesättige Verbindung" bedienen, machen wir die stillschweigende Voraussetzung, dass die Valenz der Elemente als konstante Grösse zu betrachten ist. Wir bezeichnen in der unorganischen Chemie als ungesättigt alle diejenigen Substanzen, bei denen gewisse Elementaratome mit weniger Affinitätseinheiten fungieren, als einem bestimmten, maximalen Grenzwert entspricht. Sobald dieser erreicht ist, erscheint der Körper gesättigt. Die ungesättigten Verbindungen sind also durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Additionsreaktionen zu geben, bei denen bestimmte Atome in den Zustand höherer Wertigkeit übergehen. Solche Körper sind z. B. SO_2, PO_3H_3, $HOCl$. Konsequenterweise müssen wir aber in diesem Sinne auch beispielsweise das Ammoniak als ungesättigte Verbindung auffassen, da darin der Stickstoff im stande ist, durch Salzsäureaufnahme als fünfwertiges Atom zu reagieren.

Zur Erklärung dieser Körperklasse nimmt man allgemein die Lehre von der wechselnden Valenz an. Die Atome sollen befähigt sein, je nach den Umständen bald mit der, bald mit jener Anzahl von Affinitäten aufzutreten. In dieser Form kann die Hypothese eines Wechsels der Wertigkeit aber garnicht darauf Anspruch machen, als Theorie zu gelten; denn sie ist ja nichts weiter als eine Umschreibung der Thatsachen, nur ein anderer Ausdruck für das Gesetz der multiplen Proportionen. Zur Theorie wird sie erst, wenn sie ausgeht von der Annahme eines unveränderlichen Sättigungsvermögens und die Gründe anführt, warum in bestimmten Fällen das Maximum nicht erreicht wird.

Solche Ursachen lassen sich nun in der That finden. Abgesehen von den Mengenverhältnissen, in denen die reagierenden Substanzen zur Anwendung gelangen, kommt hier in erster Linie die Temperatur in Betracht. Aus gewissen Annahmen über die Beziehung zwischen Form und Bewegungszustand eines Atoms und seiner Valenz folgerte van't Hoff[1]), dass bei höherer Temperatur weniger Affinitäten in Thätigkeit

[1]) Ansichten über die organische Chemie, S. 3.

treten müssten, als bei niedrigerer. Mit dieser Hypothese stehen die Dissociationsvorgänge gut im Einklang. Das Chlorammonium spaltet sich bei höherer Temperatur in Ammoniak und Salzsäure, so dass von den fünf Valenzen des Stickstoffs nur drei fungieren. Der Joddampf besteht oberhalb einer bestimmten Grenze aus einzelnen Atomen, d. h. das Jod büsst bei genügend hohen Wärmegraden seine chemische Bindefähigkeit überhaupt ein.

Ausser diesen Umständen ist für den in einer Verbindung zu Tage tretenden Substitutionswert eines Atoms von ganz besonderer Bedeutung der elektrochemische Charakter der Komponenten. Über den Einfluss dieses Faktors auf den Wechsel der Wertigkeit findet sich eine wohl meist unbekannte Hypothese in Blomstrands „Chemie der Jetztzeit“ [1]: „So lässt es sich kaum übersehen, dass ein vorherrschend positives oder negatives Element, wenn es mit voller Kraft positiv oder negativ wirkt, immer die niedrigste Sättigungsstufe einnimmt. Wenn die Halogene *Cl*, *Br*, *J* wirklich halogen wirken, d. h. entschieden negativ, so sind sie auch entschieden einatomig.“ Um noch ein Beispiel anzuführen, so ist der Schwefel am stärksten elektronegativ, wenn er mit nur zwei Affinitäten auftritt wie in H_2S und den Sulfiden, eine Verbindung SO ist nicht bekannt. Bethätigt er dagegen vier Valenzen, so ist er schon weniger negativ, eine Verbindung SO_2 daher existenzfähig, am beständigsten in der Reihe ist aber SO_3, weil der Schwefel am wenigsten elektronegativ, bezw. am elektropositivsten ist, wenn er alle sechs Affinitäten in Kraft treten lässt. Analog liegen die Verhältnisse beim Sauerstoff. Nur unter Berücksichtigung dieser elektrochemischen Beziehungen ist es ferner verständlich, dass von den Verbindungen HCl und $HClO$, die nach unserer Definition doch beide in gleicher Weise ungesättigt erscheinen sollten, die Salzsäure vollständig den Charakter einer gesättigten Verbindung trägt, während die unterchlorige Säure leicht zu Sauerstoffadditionen befähigt ist, bis das maximale Sättigungsvermögen des Chlors 7 erreicht ist.

Wir können dem Blomstrandschen Satze auch die Fassung geben: „Der elektrochemische Charakter eines Elementaratoms zeigt sich um so deutlicher, mit je weniger Valenzen es auftritt,“ oder allgemeiner ausgedrückt: „Der Energieinhalt eines Atoms ist um so grösser, je weniger Affinitätseinheiten es bethätigt.“

Diese Verhältnisse finden ein Mass in den thermochemischen Daten. Der Übergang von SO_2 in SO_3 ist mit starker Wärmeentwickelung ver-

[1]) Seite 217.

knüpft, d. h. bei dem Übergang von vierwertigem Schwefel in die hexavalente Stufe tritt ein Energieverlust ein.

Nachdem wir so einige Ursachen kennen gelernt haben, die den Wechsel der Wertigkeit bedingen können, sind wir in der That berechtigt, wie das ja auch allgemein geschieht, die unorganischen, ungesättigten Verbindungen durch die Annahme zu erklären, dass in ihnen eben infolge dieser Umstände, also in erster Linie von Temperatur und elektrochemischen Verhältnissen gewisse Valenzen bestimmter Elementaratome unbethätigt bleiben. So sind wir z. B. gezwungen, eine einzelne freie Valenz, bezw. eine unpaare Anzahl derselben in den Verbindungen NO, NO_2, WCl_5, $HgCl$, sowie in dem dissociierten Joddampf J vorauszusetzen. Zwei freie Affinitäten, bezw. eine gerade Anzahl müssen wir u. a. in folgenden Substanzen uns vorstellen: $SnCl_2$, dem dissociierten Dampf von Hg und Cd, CO. Es handelt sich hierbei ausschliesslich um Körper von bekannter Molekulargrösse.

Wie steht es nun mit den ungesättigten Verbindungen der organischen Chemie? Zur Erklärung dieser Körperklasse bedient man sich bekanntlich seit langem der Theorie der doppelten und mehrfachen Bindung. Diese Lehre, die nach dem Vorausgegangenen eine direkte Schranke zwischen anorganischer und organischer Chemie darstellt, verdankt ihr Entstehen folgender Ursache: Bei allen Versuchen, das freie Methylen CH_2 darzustellen, resultiert statt dessen das Äthylen. Unter der Voraussetzung konstanter Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms nahm man deshalb an, dass freie Valenzen am Kohlenstoff nicht existenzfähig seien, sondern dass sich stets mehrere der zunächst entstehenden Radikale mit je zwei Affinitäten aneinander lagerten. Die Existenz des Kohlenoxyds wurde nicht weiter in Betracht gezogen, sondern höchstens als Ausnahme konstatiert. Da zu erwarten war, dass die Atome bei doppelter Bindung um so fester zusammenhalten müssten, bedurfte man zur Erklärung des Additionsbestrebens derartige Substanzen einer Hilfshypothese. Eine solche bot sich dar in Baeyers Spannungstheorie [1]. Da diese gleichzeitig einen Grund für die Explosivität der Acetylenverbindungen angab, wurde sie allgemein angenommen. Sie genügte nicht mehr, als sie die Erklärung für die Verschiebung der Doppelbindung bei Additionen an Systeme von konjugierten Doppelbindungen schuldig blieb. Diese Lücke füllte Thiele [2] mit seiner bekannten Theorie der Partialvalenzen aus. Aber auch die Thielesche Hypothese erfreut sich zumeist aus Gründen spezieller Natur nicht der allseitigen Aner-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **18,** 2277. [2] Lieb. Ann. **306,** 87; **308,** 213.



kennung. Mir scheinen aber vor allem zwei Reihen von Thatsachen gegen die Thielesche Lehre, sowie überhaupt gegen jede Theorie der doppelten Bindung in solchem Sinne zu sprechen. Dies ist erstens die Beständigkeit des Acetylens und seiner Derivate bei den höchsten Temperaturen. Man sollte erwarten, dass ein Körper um so labiler ist, je mehr Bindungen er enthält, je grösser also die innere Spannung ist. Nun bildet sich das Acetylen zwischen Kohlenelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre und entsteht sogar aus Äthan und Äthylen beim Durchleiten durch glühende Röhren. Die Karbide bilden sich bei den höchsten erreichbaren Temperaturen.

Zweitens weisen die physikalischen Konstanten, die nach unserer heutigen Auffassung einen Schluss auf den von den Atomen eingenommenen Raum gestatten, Molekularvolum und Molekularrefraktion, übereinstimmend für den Fall einer Doppelbindung grössere Werte auf als bei einfacher Bindung, während man doch annehmen müsste, dass die Atome näher aneinander liegen, sobald sie sich mit zwei Affinitäten gegenseitig absättigen.

Alle diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man auch zur Erklärung der organischen ungesättigten Verbindungen die Hypothese von unbethätigten Affinitäten benutzt. Dass auch an Kohlenstoff überhaupt freie Valenzen möglich sind, beweist ja schon die Existenz des Kohlenoxyds. Ausserdem ist aber in neuerer Zeit durch die Arbeiten von Nef[1]), Gattermann[2]), Scholl[3]) u. a. bewiesen, dass auch die Blausäure, $C=NH$, die Isonitrile, $C=NR$ und die Knallsäure, $C=NOH$ als Derivate des Kohlenoxyds aufzufassen sind, während es Gomberg[4]) sogar gelungen zu sein scheint, das Triphenylmethyl, d. h. eine Verbindung des trivalenten Kohlenstoffatoms zu isolieren.

Mit der Annahme von freien Valenzen fällt vor allem die Schranke zwischen organischer und unorganischer Chemie, die bisher für die Erklärung der ungesättigten Körper bestanden hatte. Wir gewinnen einen einheitlichen Standpunkt, der sich auch durch grössere Einfachheit auszeichnet. Denn die Baeyersche Hilfshypothese von der im Molekül herrschenden Spannung wird unnötig, die Additionsreaktionen verstehen sich auch bei den organischen ungesättigten Substanzen von selbst. Auch die Bildung des Acetylens aus dem Äthan und Äthylen hat bei dieser Auffassung nichts Befremdendes mehr an sich. Die Reaktion stellt sich einfach dar als Dissociationsvorgang:

---

[1]) Lieb. Ann. **270,** 286 ff. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 1149.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 3506; **32,** 3492.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 3150.

$$CH_3-CH_3 = \overset{|}{\underset{|}{C}}H-\overset{|}{\underset{|}{C}}H + 2\,H_2$$

ganz analog der Spaltung des Chlorammoniums: $NH_4Cl = \overset{|}{\underset{|}{N}}H_3 + HCl$ oder der Zersetzung der Kohlensäure bei höherer Temperatur: $CO_2 = CO + O$.

Was die Explosivität des Acetylens und seiner Derivate betrifft, so findet sie ihre Erklärung in dem grösseren Energiegehalte des bivalenten Kohlenstoffatoms entsprechend der Blomstrandschen Hypothese. Es ist ja schon lange bekannt, dass die Verbindungen, in denen der Kohlenstoff mit weniger als vier Valenzen auftritt, Kohlenoxyd, Blausäure, Isonitrile und Knallsäure, durch besondere Reaktionsfähigkeit charakterisiert sind, die sich bei den Substanzen CO, CNH, CNR in dem intensiven Geruch, bezw. der eminenten Giftigkeit äussert, während sie in der Knallsäure als Explosivität zu Tage tritt. In analoger Weise verdankt das Acetylen seine Explosionskraft nicht einer im Moleküle herrschenden Spannung, sondern dem grösseren Energiegehalte des zweiwertigen Kohlenstoffatoms. Dass in der That das Acetylen einen grösseren Energieinhalt als das Äthylen und Äthan besitzt, folgt auch wieder aus den thermochemischen Daten, indem der Übergang der Acetylenverkettung in die Äthylen-, bezw. Äthanbindung von Wärmeentwickelung begleitet ist.

Übertragen wir die Annahme eines grösseren Energieinhaltes in Verbindungen vom Typus des Acetylens auf unsere kinetischen Anschauungen, so müssen für derartige Substanzen die Schwingungen der Atome lebhafter sein, als im Falle einfacher Verkettung, der Raum, den sie beanspruchen, grösser, Molekularvolum und Molekularrefraktion daher höhere Werte zeigen. Andererseits müssen diese Substanzen entsprechend den Chlor- und Schwefelverbindungen den elektronegativen Charakter um so deutlicher zeigen, mit je weniger Affinitäten in ihnen der Kohlenstoff fungiert. Auch mit dieser Forderung stehen die Thatsachen in Übereinstimmung. Die Atomverkettung vom Typus der Äthylenbindung erweist sich entschieden negativ, und diese Eigenschaft ist bekanntlich im Falle des Acetylens so gesteigert, dass in ihm die Kohlenstoffatome befähigt sind, direkt Metall zu binden, längst beobachtete Erscheinungen, deren theoretische Deutung aber bisher noch ausstand.

Bezüglich des Verhaltens von Systemen mit konjugierten Doppelbindungen ist zu bemerken, dass die von Thiele behauptete Gesetzmässigkeit der Addition in der 1·4 Stellung bisher ausschliesslich in

den Fällen beobachtet wurde, in denen es sich um gleichartige Addenden handelte. Wenn nun nach unserer Auffassung für solche Addition vier freie Valenzen zur Verfügung stehen: $X—\overset{|}{C}—\overset{|}{C}\ —\overset{|}{C}—\overset{|}{C}—X$, so wird jedenfalls dasjenige Additionsprodukt das stabilste sein, in welchem die beiden hinzutretenden, elektrochemisch gleichen Addenden möglichst weit voneinander entfernt sind, d. h. die Anlagerung muss in der Stellung 1·4 erfolgen. Umgekehrt ist zu erwarten, dass für ungleichartige Addenden andere Verhältnisse sich zeigen müssen. Die bisher beobachteten Thatsachen scheinen dafür zu sprechen. Eine von diesem Gesichtspunkte ausgehende experimentelle Untersuchung über diese Frage ist im Gange, und wird demnächst über deren Resultate berichtet werden.

Auch gewisse am Benzol beobachtete Substitutionsregelmässigkeiten, besonders die Beziehungen zwischen *o*- und *p*-Stellung einerseits und *m*-Stellung andererseits, finden unter Berücksichtigung der elektrochemischen Verhältnisse leicht ihre Erklärung. Jedoch würde eine nähere Darlegung an dieser Stelle zu weit führen.

Für die anorganische Chemie dürfte es von Interesse sein, dass es mit Hilfe der Hypothese von freien Affinitäten möglich sein muss, eine grosse Anzahl von Molekülverbindungen atomistisch zu deuten, und jede Verminderung der Anzahl Molekülverbindungen darf ja als Fortschritt der Valenzlehre bezeichnet werden, da in der Existenz dieser Substanzen eines der schwersten Bedenken gegen die Valenztheorie liegt. Diese selbst muss dann allerdings infolge der Beseitigung der Lehre von mehrfachen Bindungen eine durchgreifende Veränderung erfahren, da die Valenz vieler Elemente durch die Verbindungen mit mehrwertigen Atomen bestimmt ist. Vielleicht wird es sich bei weiterer Durchführung dieser Anschauungen erweisen, dass der „Koordinationszahl" Werners eine viel tiefere Bedeutung zukommt, als ihr bisher beigemessen wird. Jedoch lässt sich dies zur Zeit noch nicht genügend übersehen.

Ich möchte noch bemerken, dass die hier entwickelten Anschauungen sehr wohl vereinbar sind mit der Betrachtungsweise, die Knövenagel[1]) in letzter Zeit mehrfach erörtert hat. Danach kann man sich die Kohlenstoffatome vorstellen als Tetraeder, deren Valenzen nach den Mitten der vier Seiten gerichtet sind, so dass der einfachen Bindung die Aneinanderlagerung zweier ganzer Flächen entspricht. Bei dieser Auf-

[1]) Lieb. Ann **311,** 194 (1900).

fassung finden die Isomeriefälle vom Typus der Fumar- und Maleïnsäure in ähnlicher Weise wie bisher ihre Erklärung.

Ein anderer Einwand, der sich gegen die hier dargelegte Theorie anführen liesse, wäre der, dass bei der Existenzfähigkeit von Verbindungen mit freien Valenzen beispielsweise auch für das Äthylen $\underset{|}{CH_2}-\underset{|}{CH_2}$ ein isomerer Kohlenwasserstoff $CH_3-\underset{\|}{CH}$ denkbar wäre. Dies ist in der That der Fall, ja, wie Nef[1]) in seinen Arbeiten über Methylendissociationen der Halogenalkyle gezeigt hat, muss man sogar in sehr vielen Fällen die intermediäre Bildung derartiger Körper annehmen. Die Nichtisolierbarkeit des Äthylidens ist also nur eine in das Gebiet der Tautomerieerscheinungen fallende Thatsache.

Die hier nur in aller Kürze angedeuteten Vorstellungen werden in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Publikation: „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre“, eingehender dargestellt werden.

---

[1]) Lieb. Ann. **309**, 126 (1900); **318**, 1, 137 (1901).

Über das Verbindungsgewicht des Calciums.

Von

F. Willy Hinrichsen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Das Verbindungsgewicht des Calciums ist trotz der Wichtigkeit dieses Elements und trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit bekannt[1]. Als erster bestimmte Berzelius[2] durch Überführung des geschmolzenen Chlorcalciums in Chlorsilber den Wert 40·47 bezogen auf $O = 16{\cdot}00$. Infolge eines Schreibfehlers von Berzelius war jedoch jahrelang eine noch höhere Zahl in Gebrauch. Im Jahre 1841 erhielt Baup[3] durch Analyse verschiedener organischer Kalksalze ziemlich stark voneinander abweichende Resultate, als deren Mittel sich aus den gegebenen Zahlen für $O = 16$ die Grösse $Ca = 40{\cdot}18$ berechnen lässt. 1842 suchte Dumas[4] das Atomgewicht des Calciums zuerst in der Weise zu ermitteln, dass er natürlichen Kalkspat durch Glühen in Calciumoxyd umwandelte. Das Mineral enthielt nur 0·03 % Verunreinigungen, die in Abrechnung gebracht wurden. Hierbei ergab sich als Mittel aus mehreren Versuchen der Wert $Ca = 40{\cdot}18$. In demselben Jahre begannen Erdmann und Marchand[5] eine eingehende Untersuchung über das Verbindungsgewicht des Calciums. Da der natürliche Kalkspat, den sie zunächst anwandten, viel mehr Verunreinigungen enthielt als der von Dumas benutzte, gingen sie vom künstlich gefällten Calciumkarbonat aus. Durch Glühen zu Kalk erhielten sie Werte, als deren Mittel $Ca = 40{\cdot}04$ resultierte. Ferner bedienten sie sich noch einer anderen Methode zur Bestimmung, indem sie das Karbonat mittels Schwefelsäure in das Sulfat überführten und das Gewicht der entwickelten Kohlensäure feststellten. Hierbei ergab sich die Zahl $Ca = 40{\cdot}01$.

---

[1] Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 62. — L. Meyer und K. Seubert, Atomgewichte S. 215.

[2] Gilb. Ann. **37**. 451; **38**, 198 (1811).

[3] Lieb. Ann. **52**. 212.

[4] Ann. Chim. Phys. **8**, 207. — Lieb. Ann. **44**, 216. — Compt. rend. **14**, 537.

[5] Journ. f. prakt. Chemie **26**, 472; **31**, 257; **50**, 237. — Lieb. Ann. **44**, 216; **52**, 210; **76**, 219.

Marignac[1]) erhielt durch Umwandlung von Chlorcalcium in Chlorsilber den Wert $Ca = 40{\cdot}22$. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung zeigte Berzelius[2]), dass die von Erdmann und Marchand erhaltenen Werte zu niedrig ausfallen mussten, da das künstlich dargestellte Calciumkarbonat auch nach sorgfältigem Trocknen stets noch Mutterlauge eingeschlossen enthielt. In der That erhielt er selbst auf anderem Wege durch Überführen von gebranntem Kalk in das Sulfat höhere Zahlen, als deren Mittel er $Ca = 40{\cdot}22$ angab. Da die einzelnen Resultate stark voneinander abwichen, ist die Zuverlässigkeit dieser Versuche nicht zu hoch anzuschlagen. Da die Wägungen in gewöhnlichen Platintiegeln mit Deckeln vorgenommen wurden, so liegt die Vermutung nahe, dass eine Fehlerquelle darin zu suchen sei, dass der Kalk während der Wägung Kohlensäure und Wasser angezogen hatte.

Erdmann und Marchand[3]) behaupteten dagegen, dass der Fehler in ihren Bestimmungen nicht bedeutend sein könne, da er zum Teil ausgeglichen wurde dadurch, dass das Calciumkarbonat beim Trocknen auch schon bei nicht hohen Temperaturen (200°) Kohlensäure abgebe. Dadurch wurde das Atomgewicht wieder erhöht. Um einwandsfreie Werte zu erhalten, wiederholten Erdmann und Marchand ihre Versuche unter Anwendung von natürlichem Kalkspat, der nur 0·04 % Beimengungen enthielt. Sie gelangten dabei zu dem Mittelwerte $Ca = 40{\cdot}05$. Ein gleiches Resultat veröffentlichte Salvétat[4]), ohne jedoch irgend welche Versuchsdaten anzugeben. In einer weiteren Bestimmung erhielten Erdmann und Marchand endlich im Jahre 1850 die Zahl $Ca = 40{\cdot}00$, die allgemein als die einwandfreieste gilt.

1859 bestimmte Dumas[5]) das Verhältnis von Chlorcalcium zu Silber. Das Chlorid war aus weissem Marmor dargestellt und längere Zeit im Salzsäurestrom erhitzt worden, um die Bildung basischen Salzes zu vermeiden. Hierbei ergab sich als Mittel $Ca = 40{\cdot}06$.

In neuester Zeit hat A. Herzfeld[6]) noch einmal das Verbindungsgewicht des Calciums einer eingehenden Untersuchung unterworfen, wobei er von sorgfältig gereinigtem künstlichen Calciumkarbonat ausging. Es ergab sich der Wert $Ca = 39{\cdot}962$[7]). Jedoch dürfte dieses

---

[1]) Bibl. univ. **46,** 368 (1845).
[2]) Lieb. Ann. **46,** 241. — Journ. f. prakt. Chemie **31,** 258 (1845).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **50,** 237.
[4]) Compt. rend. **17.** 318.
[5]) Ann. Chim. Phys. (3) **55,** 190. — Lieb. Ann. **113.** 33.
[6]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **47,** II, 599 (1897).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 559.

Resultat entsprechend dem alten Einwand von Berzelius zu niedrig sein, da jedes künstlich dargestellte Salz stets Mutterlauge eingeschlossen hält, wodurch das Verbindungsgewicht erniedrigt wird.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass auch Stas[1]) sich mit dem Calcium beschäftigt hat, jedoch die gefundenen Zahlen wegen Mangels an Übereinstimmung zu seinen Lebzeiten nicht veröffentlicht wurden. Er verwandte sowohl natürliches, wie nach verschiedenen Methoden dargestelltes künstliches Karbonat. Die mit letzterem gewonnenen Resultate ergaben in allen Fällen kleinere Werte als der natürliche Kalkspat. Entsprechend der Behauptung von Berzelius fand auch Stas, dass das künstliche Produkt stets noch Wasser enthielt. Die so erhaltenen Zahlen müssen also stets zu klein ausfallen. Hingegen macht er die Bemerkung, dass auch die kleinsten Werte für das Verbindungsgewicht des Calciums grösser waren, als der Proutschen Hypothese entsprechen würde. Es ist darnach zu erwarten, dass das wirkliche Verbindungsgewicht des Calciums jedenfalls grösser sein muss als 40.

Da nach alledem die bisherigen Untersuchungen noch immer nicht den wahren Wert mit voller Sicherheit festgelegt hatten, unternahm ich es, auf die Anregung von Herrn Prof. Landolt, das Verbindungsgewicht des Calciums einer Neubestimmung zu unterwerfen.

Die Methode war durch die bisherigen Erfahrungen gegeben. Da unter sämtlichen Calciumverbindungen das Karbonat am leichtesten in genügender Reinheit zugänglich ist, wurde der natürliche Kalkspat als Ausgangsmaterial benutzt und durch Glühen der Gehalt an Kohlensäure bestimmt. Zur Verwendung gelangte reinster isländischer Doppelspat, der mir von der Fabrik für optische Apparate Schmidt und Haensch zu Berlin in grösserer Menge freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Es wurden die klarsten Krystalle herausgesucht, fein pulverisiert und sorgfältig durcheinander gemengt. Aus dem Gemisch wurden verschiedentlich grössere Proben (50—100 g) entnommen und analysiert. Der Eisengehalt betrug im Mittel 0·032 % Fe_2O_3, die als $FeCO_3$, bezw. FeO in Abrechnung gebracht wurden. Kieselsäure und Magnesium liessen sich nicht in wägbarer Menge nachweisen.

Die Prüfung auf Kieselsäure wurde nach der von Stas am angegebenen Orte zur Reindarstellung von Calciumkarbonat vorgeschlagenen Methode vorgenommen. 50—100 g der gut pulverisierten Substanz wurden in einer grossen Platinschale in reiner, selbst dargestellter Salzsäure gelöst und zur Entfernung der Kohlensäure erhitzt. Die heisse

[1]) Oeuvres **3**, 337, Chap. V.

Flüssigkeit wurde mit Kalk, der durch Glühen von Kalkspat in einer Platinschale gewonnen war, bis zur alkalischen Reaktion versetzt, nach dem Erkalten filtriert, reines Chlorammonium hinzugegeben, die Lösung zur Trockne eingedampft und bis zum Entweichen von Salmiakdämpfen erhitzt. Aber auch nach dieser Behandlung gelang es mir nicht, wägbare Mengen von Kieselsäure nachzuweisen.

Zur Prüfung auf Magnesium wurde der aus Chlorcalcium und Chlorammonium bestehende Rückstand mit Wasser aufgenommen, einige

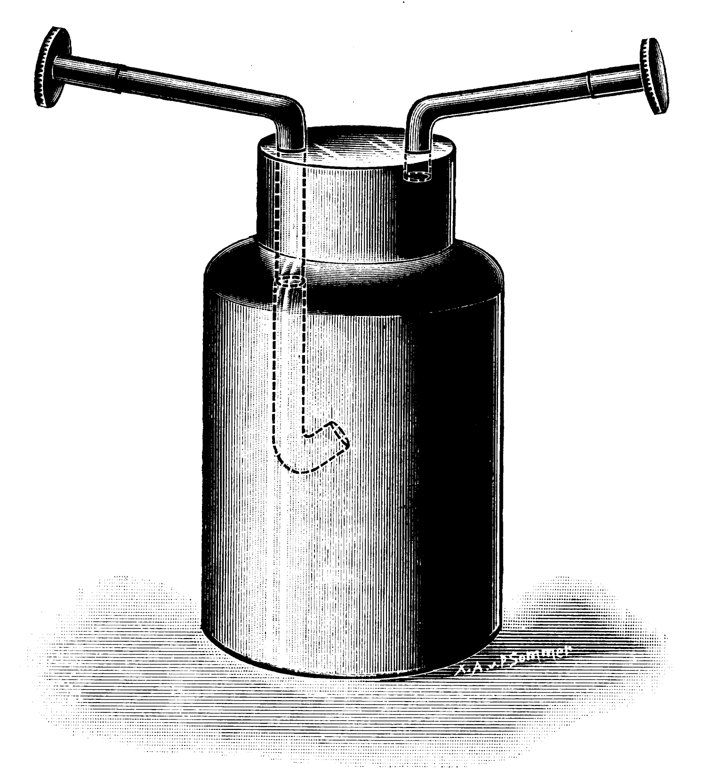


Fig. 1.

Tropfen Salzsäure zum Lösen des gebildeten basischen Salzes hinzugefügt, mit wenig Kaliumchlorat zur Oxydation des vorhandenen Eisens versetzt und das Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt. In dem Filtrat wurde zunächst die Hauptmenge des Calciums durch Schwefelsäure entfernt. Den Rest fällte ich als Oxalat und prüfte das Filtrat davon in bekannter Weise auf Magnesium. Da sich darin keine Spur Magnesium ergab, wurde der Oxalatniederschlag wiederholt in Salzsäure gelöst, von neuem mit oxalsaurem Ammonium gefällt und das Filtrat

jedesmal untersucht. Es gelang nicht, Magnesium in wägbaren Mengen aufzufinden. Der aus Eisenhydroxyd, bezw. Aluminiumhydroxyd bestehende Niederschlag wurde auf dem Filter in kalter verdünnter Salz-

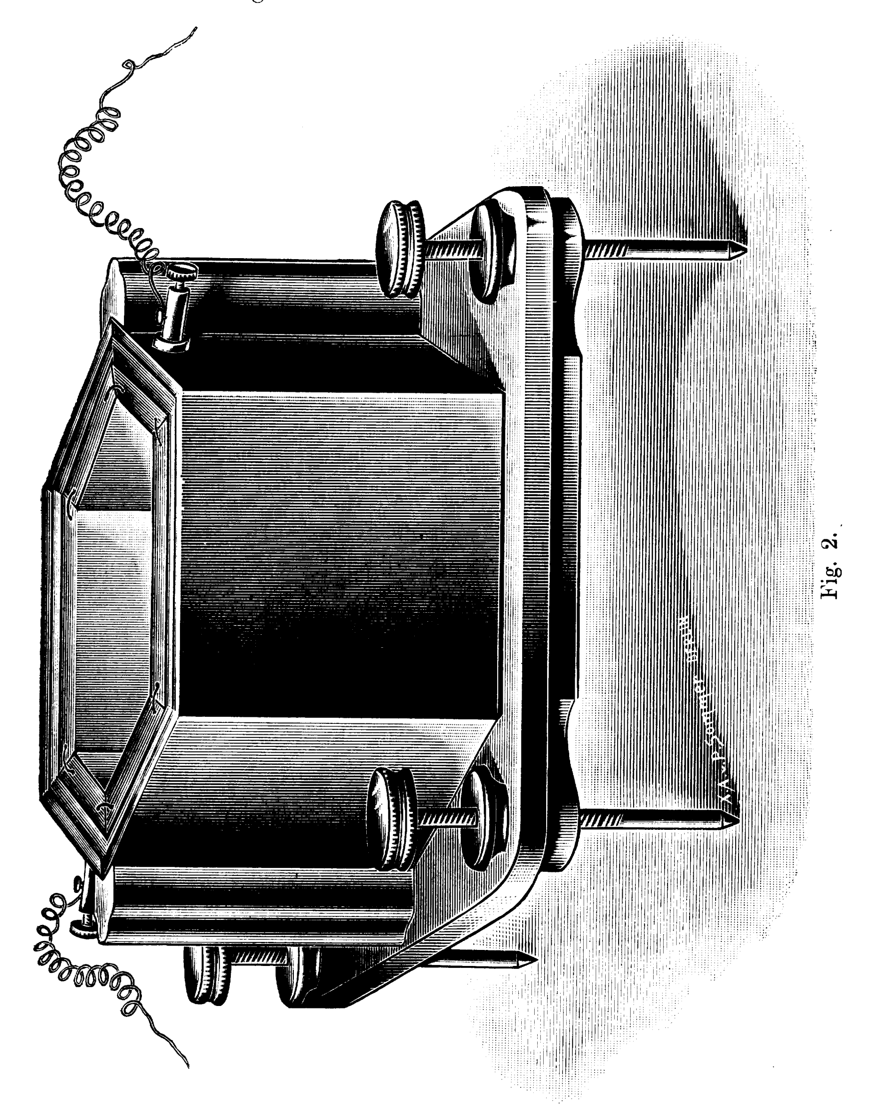


Fig. 2.

säure gelöst, da stets durch die Kohlensäure der Luft auch etwas Calciumkarbonat mitgefallen war, und von neuem unter Zusatz von reinem Natron in der Hitze mit Ammoniak gefällt. Das Eisenhydroxyd filtrierte ich ab und bestimmte es als $Fe_2 O_3$. Hierbei ergaben 56·49 g Substanz

0·01808 g Fe_2O_3 = 0·032 %; 82·32 g Substanz gaben 0·02470 g Fe_2O_3 = 0·030 % Fe_2O_3, und 63·12 g Kalkspat lieferten 0·02209 g = 0·035 % Fe_2O_3. Als Mittel ergiebt sich demnach Fe_2O_3 = 0·032 %. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak versetzt. Hierbei fielen nur ganz minimale Mengen von Aluminiumhydroxyd, die nicht weiter in Betracht gezogen wurden.

Was die Gefässe betrifft, in welchen das Glühen des Kalkspats vorgenommen werden sollte, so mussten sie zunächst genügend gross sein, um mit nicht zu kleinen Mengen arbeiten zu müssen, andererseits war es wünschenswert, einen möglichst luftdichten Verschluss zu haben, um die Anziehung von Kohlensäure und Wasser während der Wägung auszuschliessen, eine Fehlerquelle, die bei einigen der früheren Bestimmungen vielleicht nicht genügend berücksichtigt worden ist. Beide Bedingungen erfüllten zwei eigens für derartige Untersuchungen hergestellte Platintiegel aus dem Privatbesitz des Herrn Prof. Landolt. Die Tiegel[1]), welche nur eine Gewichtsdifferenz von wenigen Milligrammen aufweisen, und von denen der eine bei der Wägung als Tara diente, um die Reduktion auf den leeren Raum zu vermeiden, besitzen die Form von Pulverflaschen mit weitem Halse. Der Durchmesser des kreisförmigen Bodens beträgt 55 mm, die Höhe bis zum Ansatz des Halses 65 mm, die Höhe des ganzen Apparates etwa 85 mm. Das Gewicht der Tiegel beläuft sich auf je etwa 150 g. Auf den Hals passt als Deckel eine luftdicht schliessende Kapsel, welche zwei in das Innere des Tiegels reichende Gaseinleitungsröhren enthält. Während der Wägungen waren die beiden Röhren an ihren äusseren Enden durch kleine Platinkapseln ebenfalls dicht verschlossen. Während des Glühens dienten sie zum Hindurchleiten eines Luftstromes, der, mit einem Wasserstrahlgebläse erzeugt, durch Kali, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit war und den Zweck hatte, die während des Glühens freiwerdende Kohlensäure möglichst schnell und vollständig aus dem Tiegel zu entfernen. Die Verbindung wurde in der Weise hergestellt, dass über das äussere Ende des Gaseinleitungsrohres ein genau passendes Platinverlängerungsrohr geschoben wurde, welches seinerseits mit dem Gummischlauch des Trockenapparates in Verbindung stand. An dem im Inneren des Tiegels befindlichen Ende des Einleitungsrohres war ferner ein nach oben gebogenes *U*-förmiges Platinansatzstück angebracht, um ein Verstäuben der Substanz zu vermeiden.

---

[1]) Siehe Figg. 1 und 2.

Als Heizquelle für das Glühen konnte ich einen kleinen elektrisch geheizten Ofen benutzen, den ich der Gefälligkeit des Herrn Dr. C. Timme, Berlin, verdanke. Diese neue Konstruktion hat vor den seither beschriebenen elektrischen Öfen von L. Holborn und A. Day[1]), Dölter[2]) und Nernst[3]) erhebliche Vorzüge. In diesen Systemen besteht der Apparat aus einem Cylinder von feuerfestem Thon, um den der Heizdraht (*Ni*, *Pt*, oder *Pt* + *Pd*) herumgewickelt und durch Asbest u. s. w. isoliert ist. Tritt Kurzschluss ein, oder, was häufiger der Fall ist, springt der Thon, so ist der ganze Ofen unbrauchbar. Bei der Konstruktion des Herrn Dr. Timme ist der Ofen dagegen, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich, aus sechs einzelnen Thonplatten zusammengesetzt. Dieselben sind der Länge nach mit parallelen Bohrungen versehen, in die der Heizdraht (10 % *Ir* und 90 % *Pt*) zu liegen kommt. Die Gefahr des Kurzschlusses ist hier sehr viel geringer. Springt aber eine Platte, so ist es eine kleine Mühe, sie herauszunehmen und durch eine neue zu ersetzen[4]). Der Ofen hat sich bei der vorliegenden Untersuchung vorzüglich bewährt und kann zu analytischen Zwecken warm empfohlen werden. Der Stromverbrauch beläuft sich bei einer Spannung von 110 Volt auf ca. 10 Ampère. Die Temperatur, welche mittels eines beigegebenen Widerstandes bequem zu regulieren ist, betrug bei meinen Bestimmungen 1200—1400°.

Die Versuche wurden nun in der folgenden Weise ausgeführt: Zunächst glühte ich den Tiegel selbst bis zum konstanten Gewicht aus. Zu dem Zweck wurde er auf einen kleinen Dreifuss aus Platiniridium, der sich auf dem Boden des elektrischen Ofens befand, aufgesetzt. Da sich aber bei einigen Vorversuchen herausstellte, dass er bei der hohen Temperatur an die Unterlage anschmolz, wurde er bei den endgültigen Bestimmungen an einem dicken Platindrahte von oben in den Ofen hineingehängt. Hierbei passte der Hals des Tiegels gerade in die kreisförmige Öffnung der als Deckel des Ofens dienenden Chamotteplatte hinein, ohne dass der Tiegel selbst den Ofen irgendwie berührte. Da oberhalb der Deckelplatte die Hitze bedeutend geringer war, war die Gefahr des Anschmelzens vollkommen ausgeschlossen.

Sodann wurde der fein pulverisierte Kalkspat (ca. 30 g) in den Tiegel gebracht und im Luftbade bei 110° getrocknet. Sobald konstantes Gewicht erreicht war, was stets nach sehr kurzem Trocknen ein-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (N. F.) **4**, 524.

[2]) Centralblatt f. Mineralogie etc. 1901, 589.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 223 (1900).

[4]) Nähere Auskunft erteilt Herr Dr. C. Timme, Berlin, Unter den Linden 75 pt.

trat, konnte mit dem eigentlichen Glühen begonnen werden. Der Tiegel wurde in den Ofen gehängt und mit dem Platinverbindungsrohre, bezw. dem Trockenapparate verbunden, wobei stets darauf zu achten war, dass der Tiegel frei in dem Ofen schwebte. Es wurde sodann langsam angeheizt, während ein nicht zu lebhafter Luftstrom durch den Tiegel gesandt wurde. Nach etwa einer Stunde war die Temperatur bis zu dem erreichbaren Maximum gesteigert und wurde nun 4—6 Stunden auf dieser Höhe gehalten. Danach wurde ausgeschaltet und der Tiegel unter dem Hindurchleiten eines heftigen Luftstromes abkühlen gelassen. Noch heiss wurde er herausgenommen und im Vakuumexsikkator über festem Kali stehen gelassen. Nach völligem Erkalten nahm ich dann die Wägung vor, nachdem die beiden Gaseinleitungsröhren durch die beiden Platinkapseln verschlossen waren.

Für die Wägungen benutzte ich eine sehr empfindliche Analysenwage von Rueprecht, bei der die Dezi- und Zentigramme mittels Hebelvorrichtungen von aussen auflegbar waren. Da das Instrument ausserdem den grossen Vorzug hatte, dass es die Dezi- und Zentigramme selbstthätig anzeigte, war es möglich, eine vollständige Wägung in der denkbar kürzesten Zeit auszuführen. Die Milligramme und deren Bruchteile wurden bei zwei verschiedenen Stellungen des Reiters aus Schwingungsbeobachtungen berechnet. Sei e_0 der Nullpunkt der unbelasteten Wage, bei der Belastung p ergebe sich aus den Schwingungen die Mittellage e rechts von e_0, bei der Belastung P die Einstellung E, so beträgt das Gewicht des Körpers:

$$p_0 = p + (P - p)\frac{e_0 - e}{E - e}.$$

Die Skalenteile wurden hierbei nach der Richtung wachsend angenommen, welcher eine Vergrösserung der Belastung entspricht. Bei sämtlichen Wägungen diente der zweite Tiegel als Tara, um die Reduktion auf den luftleeren Raum für das Platin zu vermeiden. Ich bestimmte zunächst die Gewichtsdifferenz der beiden Tiegel, füllte in den einen den Kalkspat und wog ihn mit Messinggewichten. Die Reduktion brauchte somit nur für den Kalkspat, bezw. den gebrannten Kalk selbst vorgenommen zu werden. Das Gewicht des zu den Glühversuchen benutzten Tiegels nahm mit der Zeit etwas ab, da das Platin bei der andauernden hohen Temperatur von dem Kalk angegriffen wird. Eine Versuchsreihe galt als abgeschlossen, sobald nach erneutem, mehrstündigem Glühen der weitere Gewichtsverlust weniger als 0·1 mg betrug.

Es wurden im ganzen vier Versuchsreihen ausgeführt, von denen ich die Anfangswägungen und jedesmal die beiden letzten Wägungen wiedergebe:

I. Reihe:

Gewichtsdifferenz der beiden Tiegel: 0·01285 g
Tara schwerer als Tiegel, also Tiegel = Tara + 0·01285 g
Tiegel + $CaCO_3$ = Tara + 30·71364 g
$CaCO_3$ = 30·71364 g
+ 0·01285 g
30·72649 g

Nach dem Glühen: CaO + Tiegel = Tara + 17·21529 g
Nach nochmaligem Glühen: CaO + Tiegel = Tara + 17·21521 g
CaO = 17·21521 g
+ 0·01285 g
17·22806 g

$CaCO_3$ = 30·72649 g
— 0·046% Fe_2O_3 = 0·01413 g
30·71236 g

$$FeO = \frac{0{\cdot}01413 \times (FeO)}{(FeCO_3)} = \frac{0{\cdot}01413 \,.\, 72}{116}.$$

CaO = 17·22806 g
— FeO = 0·00877 g
CaO = 17·21929 g

Um die Reduktion auf den leeren Raum vorzunehmen, müssen wir bei mg Substanz nach Kohlrausch[1]) $mk = m\lambda\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{8{\cdot}4}\right)$ mg hinzufügen, wobei $\lambda = 1{\cdot}2$, s das spezifische Gewicht des gewogenen Körpers, 8·4 das spezifische Gewicht des Messings ist. In unserem Falle haben wir das spezifische Gewicht des Calciumkarbonats = 2·71, das des Calciumoxyds = 3·08.

$mk_{(CaCO_3)}$ = 9·21 mg;
$CaCO_3$ = 30·71236 g
+ 0·00921 g
$CaCO_3$: 30·72157 g

$m'k'_{(CaO)}$ = 4·25 mg.
CaO = 17·21929 g
+ 0·00425 g
CaO : 17·22354 g

Zur Berechnung des Atomgewichts des Calciums setzen wir O = 16·00, C = 12·00 und haben die Gleichung:

$[CaO] : [CO_2]$ = gef. CaO : gef. CO_2
$CaCO_3$ = 30·72157 g
CaO = 17·22354 g
CO_2 = 13·49803 g

[1]) Lehrbuch der prakt. Physik (9. Aufl.) S. 54.

$$[CaO] = \frac{44\,.\,17\cdot22354}{13\cdot49803} = 56\cdot144.$$

$$Ca = 40\cdot144.$$

Unter Beibehaltung derselben Bezeichnungsweise ergab die zweite Versuchsreihe folgende Resultate:

II. Differenz der Tiegel 0·01185 g

$CaCO_3$ = 32·77131 g
+ 0·01185 g
32·78316 g

CaO = 18·36890 g

Nach nochmaligem Glühen: CaO = 18·36885 g
+ 0·01185 g
18·38070 g

$FeCO_3$ = 0·01508 g
$CaCO_3$ = 32·78316 g
— 0·01508 g
$CaCO_3$: 32·76808 g

FeO = 0·00936 g
CaO = 18·38070 g
— 0·00936 g
CaO : 18·37134 g

$mk_{(CaCO_3)}$ = 9·83 mg
$CaCO_3$ = 32·76808 g
+ 0·00983 g
33·77791 g

$m'k'_{(CaO)}$ = 4·53 mg.
CaO = 18·37134 g
+ 0·00453 g
18·37587 g

$CaCO_3$ = 32·77791 g
CaO = 18·37587 g
CO_2 = 14·40204 g

$$[CaO] = 44\cdot\frac{18\cdot37587}{14\cdot40204} = 56\cdot141.$$

$$Ca = 40\cdot141.$$

III. Differenz der Tiegel: 0·03316 g

$CaCO_3$ = 34·42861 g
+ 0·03316 g
34·46177 g

CaO = 19·28892 g. Nach weiterem Glühen: CaO = 19·28889 g
+ 0·03316 g
19·32205 g

$FeCO_3$ = 0·046% = 0·01585 g
$CaCO_3$ = 34·46177 g
— 0·01585 g
34·44592 g

FeO = 0·00984 g
CaO = 19·32205 g
— 0·00984 g
19·31221 g

$mk_{(CaCO_3)}$ = 10·33 mg
$CaCO_3$ = 34·44592 g
0·01033 g
34·45625 g

$m'k'_{(CaH)}$ = 4·77 mg.
CaO = 19·31221 g
0·00477 g
19·31698 g

$$\begin{array}{ll} CaCO_3 & = 34{\cdot}45625\ g \\ CaO & = 19{\cdot}31698\ g \\ \hline CO_2 & = 15{\cdot}13927\ g \\ (CaO) & = 44\,\dfrac{19{\cdot}31698}{15{\cdot}13927} = 56{\cdot}142 \\ Ca & = \mathbf{40{\cdot}142.} \end{array}$$

IV. Differenz der Tiegel: 0·03658 g

$$\begin{array}{lr} CaCO_3 = & 33{\cdot}33762\ g \\ & 0{\cdot}03658\ g \\ \hline & 33{\cdot}37420\ g \end{array}$$

$CaO = 18{\cdot}67566$ g, nach weiterem Glühen: $CaO = 18{\cdot}67557$ g

$$\begin{array}{r} 0{\cdot}03658\ g \\ \hline 18{\cdot}71215\ g \end{array}$$

$$\begin{array}{lr} FeCO_3 = & 0{\cdot}01535\ g \\ CaCO_3 = & 33{\cdot}37420\ g \\ & 0{\cdot}01535\ g \\ \hline & 33{\cdot}35885\ g \end{array} \qquad \begin{array}{lr} FeO = & 0{\cdot}00953\ g \\ CaO = & 18{\cdot}71215\ g \\ & 0{\cdot}00953\ g \\ \hline & 18{\cdot}70262\ g \end{array}$$

$$mk_{(CaCO_3)} = 10{\cdot}00\ mg \qquad m'k'_{(CaO)} = 4{\cdot}61\ mg.$$

$$\begin{array}{r} 33{\cdot}35885\ g \\ 0{\cdot}01000\ g \\ \hline 33{\cdot}36885\ g \end{array} \qquad \begin{array}{r} 18{\cdot}70262\ g \\ 0{\cdot}00461\ g \\ \hline 18{\cdot}70723\ g \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} CaCO_3 & = 33{\cdot}36885\ g \\ CaO & = 18{\cdot}70723\ g \\ \hline CO_2 & = 14{\cdot}66162\ g \\ CaO & = 44\,\dfrac{18{\cdot}70723}{14{\cdot}66162} = 56{\cdot}141. \\ Ca & = \mathbf{40{\cdot}141.} \end{array}$$

Nehmen wir von sämtlichen Bestimmungen das Mittel, so erhalten wir:

$$\begin{array}{ll} CaCO_3 & = 131{\cdot}32458\ g \\ CaO & = 73{\cdot}62362\ g \\ \hline CO_2 & = 57{\cdot}70096\ g \\ (CaO) & = 44\,\dfrac{73{\cdot}62362}{57{\cdot}70096} = 56{\cdot}142. \end{array}$$

Das Verbindungsgewicht des Calciums bezogen auf $O = 16{\cdot}00$ beträgt also danach:

$$Ca = \mathbf{40{\cdot}142.}$$

Da mit Ausnahme des Calciumkarbonats alle übrigen in Betracht kommenden Salze des Calciums mit Krystallwasser krystallisieren — der Flussspat ist natürlich ausgeschlossen, da das Verbindungsgewicht des Fluors nicht genau genug bekannt ist —, sind sie wegen der Schwierigkeit, mit der die letzten Teile der Mutterlauge zu entfernen

sind, zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Calciums ungeeignet. Es sollen daher die hier beschriebenen Versuche noch mit einem reinen Kalkspat von anderer Herkunft wiederholt werden, um eine Kontrolle der hier erhaltenen Resultate zu ermöglichen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Landolt für die freundliche Überlassung der besprochenen Apparate und das rege Interesse für die vorliegende Untersuchung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

II. chemisches Institut der Universität Berlin.

Gasdichtebestimmungen des Schwefels nach dem Dumasschen Verfahren.

Von

Heinrich Biltz und **Gerhard Preuner**[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die Frage nach der Molekelgrösse des Schwefels ist noch immer nicht mit der erwünschten Sicherheit beantwortet.

Es herrscht zwar kein Zweifel, dass der in Flüssigkeiten gelöste Schwefel aus achtatomigen Molekeln S_8 besteht, wie zahlreiche von verschiedenen Forschern mit Benutzung verschiedener Lösungsmittel ausgeführte, kryoskopische und ebullioskopische Bestimmungen gezeigt haben.

Ebenso sicher ist, dass vergaster Schwefel bei Temperaturen über etwa 800° in Form zweiatomiger Molekeln S_2 vorliegt; Gewichtsbestimmungen, bei denen die Dumassche Methode und andererseits die Gasverdrängungsmethode angewandt wurden, haben das gezeigt.

Dagegen haben wir keine sicher begründete Kenntnis vom Verlaufe der Dissociation der S_8-Molekeln zu den S_2-Molekeln. Wir wissen nicht, ob die Molekeln S_8 direkt zu Molekeln S_2 zerfallen, oder ob sie zunächst in Molekeln einer — uns unbekannten — mittleren Grösse übergehen, und sich diese Zwischenmolekeln ihrerseits erst weiterhin in Molekeln S_2 spalten.

Auf Grund einer Ausbauchung, die die von H. Biltz[2]) nach der Dumasschen Methode bestimmte Dissociationsisobare des Schwefels zwischen 490 und 530° zeigte, war die Vermutung abgeleitet worden, dass die Schwefelmolekeln S_8 zunächst in ein Gemisch von Molekeln S_6 und Molekeln S_2 übergingen, und dass die Molekeln S_6 erst dann in Mole-

[1]) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien mathem. naturw. Klasse **110,** Abtlg. IIb, 567 (1901).

Die dort gegebene Einleitung, in der besonders die Veröffentlichung von Bleier und Kohn behandelt worden ist, ist hier fortgelassen, da sie als Antwort auf Angriffe der beiden Herren, die in den Wiener Sitzungsberichten veröffentlicht worden sind, für die Leser dieser Zeitschrift von geringerem Interesse ist.

[2]) Diese Zeitschr. **2,** 940 (1888).

keln S_2 zerfielen[1]). Zwingend konnte diese aber nicht sein, da die experimentelle Grundlage nicht die zu diesem Zwecke erforderliche Genauigkeit besass.

Neuerdings haben Bleier und Kohn[2]) diese Lücke auszufüllen gesucht, indem sie Isothermen des Schwefelgases experimentell festlegten. Das von ihnen für Gasdichtebestimmungen bei wechselnden, auch sehr geringen Drucken modifizierte Gasverdrängungsverfahren gestattete ihnen, bei einer konstanten Temperatur die dazu erforderlichen Gasdichtebestimmungen bei verschiedenen Drucken auszuführen. Sie fanden, dass die Dissociation stetig verläuft.

Aber auch diese Untersuchung brachte uns nicht weiter, da das Gasverdrängungsverfahren, wie auch letzthin bei der Besprechung der Bleier- und Kohnschen Arbeit in dieser Zeitschrift[3]) betont worden ist, zur Behandlung eines Dissociationsproblems ungeeignet ist.

Die Bleier-Kohnsche Arbeit gab uns beiden den Anlass, uns im vergangenen Winter zu einer erneuten experimentellen Bearbeitung der Dissociation des Schwefels, bei der das Dumassche Verfahren angewandt wurde, zu vereinigen.

Es schien uns zweckmässig, eine Serie Gasdichtebestimmungen bei konstanter Temperatur, aber verschiedenen Drucken auszuführen. Als Temperatur wählten wir die des siedenden Schwefels, also annähernd 448°; der Druck variierte zwischen 14 mm und 540 mm. Das Prinzip der Methode war im allgemeinen das von Habermann[4]) angegebene; doch waren zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden, ehe die Methode der vorliegenden Aufgabe angepasst war. Da die Methode bisher nur wenig angewandt worden ist, ist eine etwas eingehendere Beschreibung unserer Versuchsanordnung wohl am Platze.

Der Thermostat.

Das Dichtebestimmungsgefäss wurde vom Dampfe siedenden Schwefels umgeben und dadurch auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Der Siedepunkt wechselt allerdings etwas mit dem Atmosphärendrucke; doch sind diese Änderungen für die Konstruktion der Dissociationsisotherme des Schwefels nicht von wesentlichem Einflusse. Die den Atmosphärendrucken entsprechenden Siedepunkte sind der aus Regnaults Versuchen berechneten Tabelle von Weinhold[5]) entnommen.

---

[1]) E. Riecke, Diese Ztschr. **6,** 430 (1890). [2]) Monatsh. f. Chem. **21,** 575 (1900).
[3]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **37,** 115 (1901).
[4]) J. Habermann, Lieb. Ann. **187,** 341 (1877).
[5]) H. Landolt und R. Börnstein, Physik.-chem. Tab. (2. Aufl.) 126 (1894).

Druck	Siedepunkt	Druck	Siedepunkt
749·3	447·5	767·5	449·0
755·3	448·0	773·6	449·5
761·4	448·5	779·7	450·0

Der als Heizmittel dienende Schwefel (250 — 300 g) befand sich in einem dünnwandigen (0·3 cm Wandstärke), 30 cm hohen und innen 8½ cm weiten Becher (Fig. 1, *a*) aus Porzellan[1]). Dieser Becher stand, durch eine seinen Boden eben bedeckende, dünne Platte aus Asbestpappe geschützt, auf einem grossen Fletcherbrenner, dessen Heizfläche 13 cm Durchmesser besass. Zum Zusammenhalten der Heizgase war ein nach oben schwach konisch sich verengender Mantel aus Blech (*b*), der aussen mit Asbestpappe umwickelt war, ebenfalls auf den Fletcherbrenner gesetzt, so dass er in kleine Vertiefungen vom Eisengerüste des Brenners passte und sich somit nicht verschieben liess. Dieser Mantel war unten 16·3 cm, oben 12·3 cm weit und war 26 cm hoch. Der Porzellanbecher ragte also etwas über 4 cm aus dem Blechmantel hervor; auf ihn war eine ebenso weite, etwa 20 cm hohe, dünnwandige Glasflasche (*c*), deren Boden abgesprengt war, aufgesetzt. An der Grenze zwischen Glasflasche und Porzellanbecher, oder vielmehr durch eine in den unteren Rand der Glasflasche eingekröselte Öffnung ragte das Rohr des Dumasschen Dichtebestimmungskölbchens (*d*) seitlich aus dem Thermostaten heraus. Es machte anfangs grosse Schwierigkeiten, eine dichte Verbindung des Porzellanbechers mit der Glasflasche herzustellen; ein Umwickeln mit Asbestpappe genügte nicht, da der innen siedende Schwefel durch diese drang und aussen lebhaft verbrannte. Ein ge-

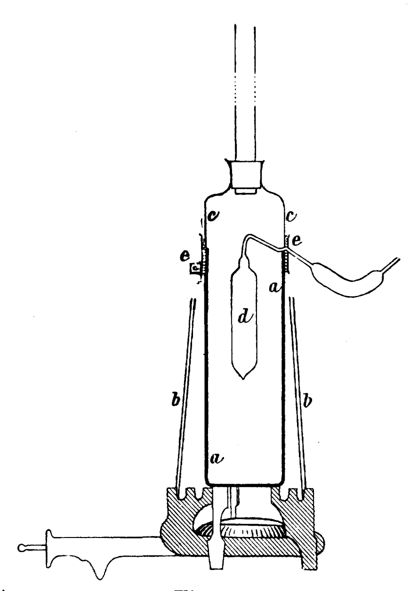


Fig. 1.
Thermostat mit Dichtebestimmungsgefäss.
1/10 natürlicher Grösse.

[1]) Preislisten der königl. Porzellanmanufaktur zu Berlin, Nr. V vom 1. Januar 1899, S. 51, Nr. 0·377.

Eine viel einfachere Versuchsanordnung hat E. v. Sommaruga bei der Dichtebestimmung des Indigos nach dem Dumas-Habermannschen Verfahren mit Schwefel als Erhitzungssubstanz benutzt: Lieb. Ann. **195**, 307 (1879).

nügend dichter und doch leicht zu lösender Verschluss wurde schliesslich in folgender Weise ermöglicht. Es wurde ein auf einer Seite offener Eisenblechring (Fig. 1, *e*; Fig. 2) von 3·8 cm Höhe und etwa 10·5 cm Durchmesser konstruiert, dessen Enden wie die Fig. 2 zeigt, übereinander griffen. Aussen waren zwei Blechnasen (*m* und *n*) angesetzt, die in ihrem unteren Teile durch Schraube und Schraubenmutter zusammengezogen werden konnten, wobei sich der Ring verengte. Auf der entgegengesetzten Seite hatte der Ring einen von oben bis etwa in die Mitte gehenden Einschnitt (*o*) von 0·9 cm Breite und 2·1 cm Tiefe; in diesen Einschnitt passte das Ableitungsrohr des Dichtebestimmungskölbchens. Der Ring wurde mit dem oberen Rande des Porzellanbechers für dauernd fest verbunden; es wurde der Rand des Porzellanbechers in 1·5 cm Breite mit dicker, schwach mit Wasserglaslösung befeuchteter Asbestschnur fest umwickelt; dann wurde der Eisenblechring umgelegt und durch allmählich verstärktes Anziehen der Schraube fest angepresst; die Packung wurde sorgfältig getrocknet, kleine Risse noch nachträglich verstopft und somit ein gasdichter Verband des 2—2·3 cm über den Rand des Porzellanbechers hervorragenden Eisenringes mit dem Becher selbst erreicht.

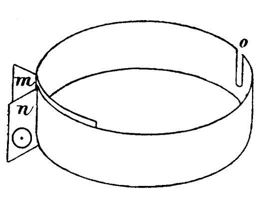


Fig. 2.
Verbindungsring.

Nicht ganz so dicht, aber für die kurze Dauer eines Versuches dicht genug, wurde die Glasflasche in den oberen Teil des Eisenblechringes einfach durch mehrere Schichten trockener Asbestschnur eingebettet. Manchmal gelang der Verschluss vollkommen; manchmal züngelten gegen Ende eines Versuches einige kleine Schwefelflämmchen heraus, die aber kaum lästig waren, auf keinen Fall aber schadeten.

Geeignete Glasflaschen fanden sich erst nach einigem Suchen zufällig. Sie müssen möglichst dünnwandig sein, da sie sonst springen, sobald die Dämpfe des siedenden Schwefels sie erreichen. Das Absprengen des Bodens und Einkröseln der seitlichen kleinen Öffnung wurde von einem Glasbläser leicht ausgeführt. Auf den Tubus der Glasflasche wurde, wie Fig. 1 zeigt, ein weites Steigerohr von 50 cm Länge aufgesetzt, um hochsublimierende Schwefelblumen zurückzuhalten und ein Hinunterdiffundieren von Luft zum siedenden Schwefel zu verhindern. Statt der Glasflaschen wurden bei mehreren Versuchsserien auch dünnwandige, eigens dazu in einer Glashütte geblasene Glasröhren von 30 cm Länge benutzt; oben wurde unter Dazwischenlegen eines Ringes von Asbestpappe eine weite Glasflasche ohne Boden, mit Steigrohr im

Tubus, übergestülpt und dadurch der Eintritt von Luft und ein Hinwegsublimieren von Schwefel unterdrückt.

Der Porzellanbecher wurde während der Versuche oben durch den Ring eines gewöhnlichen Laboratoriumstativs, der in geeigneter Weise mit Asbestschnur umwickelt war, in seiner Lage festgehalten. An dieser Stelle strömten die Heizgase, die zwischen Porzellanrohr und Mantel hochgestiegen waren, heraus. Die den Porzellanbecher verlängernde Flasche (*c*) war weder durch Asbestumwickelung, noch sonst durch einen Mantel umhüllt. Bei den Versuchen stieg der Schwefeldampf in ihr bis etwa zur halben Höhe, verdichtete sich und floss in dicker Schicht an den Wänden herab. Einer Überhitzung des Schwefeldampfes durch die Heizgase des Fletcherbrenners war somit vorgebeugt, wie namentlich bei Vorversuchen zu sehen war, bei denen vollständig gläserne Apparate verwandt wurden; bei diesen sah man deutlich durch einige im Eisenblechmantel angebrachte Öffnungen, dass auch in dem unteren, mit dem Blechmantel umhüllten Teile des Siedegefässes eine dunkle Schicht flüssigen Schwefels die Wandungen herabrann, die Dämpfe im Inneren also vor Überhitzung geschützt waren. Nebenbei sei bemerkt, dass vollständig vergaster Schwefel wenig über seinem Siedepunkte hellgelb [1]) aussieht, was nicht allgemein bekannt zu sein scheint.

Dichtebestimmungsgefäss.

Ein zu Gasdichtebestimmungen im Vakuum zu benutzendes Dichtebestimmungsgefäss weicht von dem gewöhnlichen Dumaskölbchen wesentlich darin ab, dass sein Hals in eine Vorlage übergeht, in der sich die überdestillierende Substanz ansammelt, und die ferner mit dem zur Erzeugung des gewünschten Druckes dienenden Apparate in Verbindung gesetzt werden kann. Nach mannigfachen Vorversuchen hat sich die in Fig. 3 dargestellte Form bewährt. Ein Glascylinder (*a*) von 4·5 bis 7 cm Durchmesser und 15—16 cm Höhe ist oben zu einem 1·5 cm langen, 1 cm weiten Glasrohrstückchen verengt; an dieses ist das dickwandige Kapillarrohr von etwa 0·1 cm innerer, 0·4 cm äusserer Weite angesetzt, das wenig über der Ansatzstelle schräg nach unten umgebogen ist und zu der schwach bogenförmig geformten Vorlage für das Destillat führt. Auf dem Wege dorthin ist das Kapillarrohr zweimal dicht nebeneinander schwach gebogen, wie die Fig. 3 bei *c* zeigt. Diese Stelle dient als Auflage auf den Rand des Porzellanbechers (vgl. Fig. 1) und

[1]) Die Farbe des Schwefeldampfes ist näher untersucht von Jas. Lewis Howe und S. G. Hamner, Diese Zeitschr. **36,** 116 (1901).



sichert dem Dichtebestimmungsgefässe eine ruhige und zentrale Stellung im Porzellanbecher. Die Vorlage läuft andererseits in ein kurzes Rohrstück (*d*) von 0·5 cm innerem Durchmesser aus, das mit dem zum Druckregulator führenden Schlauche verbunden werden kann. Zum

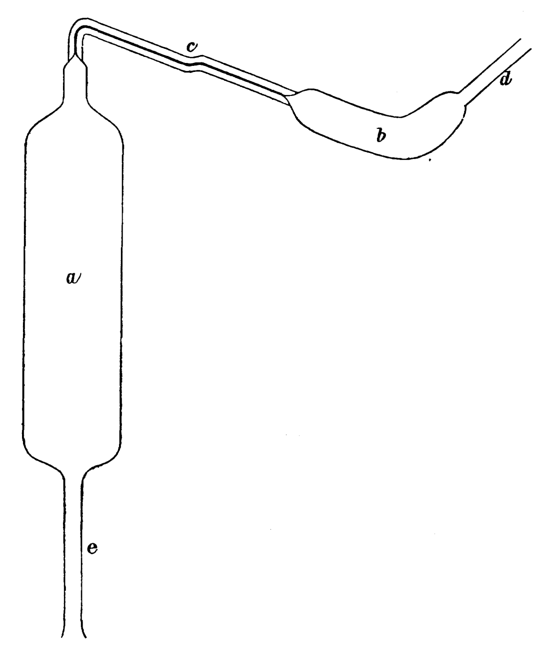


Fig. 3.
Dichtebestimmungsgefäss. 1/4 natürlicher Grösse.

Einfüllen des Schwefels in das Dichtebestimmungsgefäss ist an dem Boden des weiten Gefässes (*a*) ein kurzes Glasrohrstück (*e*) von etwa 0·6—1 cm innerer Weite und etwa 7 cm Länge angesetzt. Nach dem Einfüllen des Schwefels wurde der Rohransatz dicht am Apparate abgeschmolzen (vgl. Fig. 1, *d*).

Druckregulator und Druckmessung.

Die Druckverminderung dem Atmosphärendrucke gegenüber wurde im Apparate durch eine Wasserstrahlpumpe bewirkt. Um einen beliebigen Druck konstant halten zu können, wurde ein Druckregulator von Lothar Meyer, modifiziert von Städel und Hahn[1]) eingeschaltet, der bekanntlich im wesentlichen aus einer langen, etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten drehbaren Mariotteschen Flasche besteht. Um die Schwankungen des Druckes, die von den durch das Quecksilber des

[1]) W. Städel und E. Hahn, Lieb. Ann. **195**, 218 (1879).

Regulators eintretenden Luftblasen verursacht werden, zurückzuhalten, wurde hinter dem Druckregulator, auf dem Wege zum Dichtebestimmungskölbchen eine grosse, 6 Liter fassende Flasche (Fig. 4, *A*) dergestalt eingeschaltet, dass das vom Druckregulator kommende, in eine Kapillare ausgezogene Glasrohr (*B*) bis in das untere Drittel der Flasche reichte, während das zweite, weiterführende Rohr dicht unter dem Stopfen in die Flasche mündet. Durch diesen Luftpuffer und die Kapillarverbindung wurden die Stösse des Druckregulators vollkommen zurückgehalten.

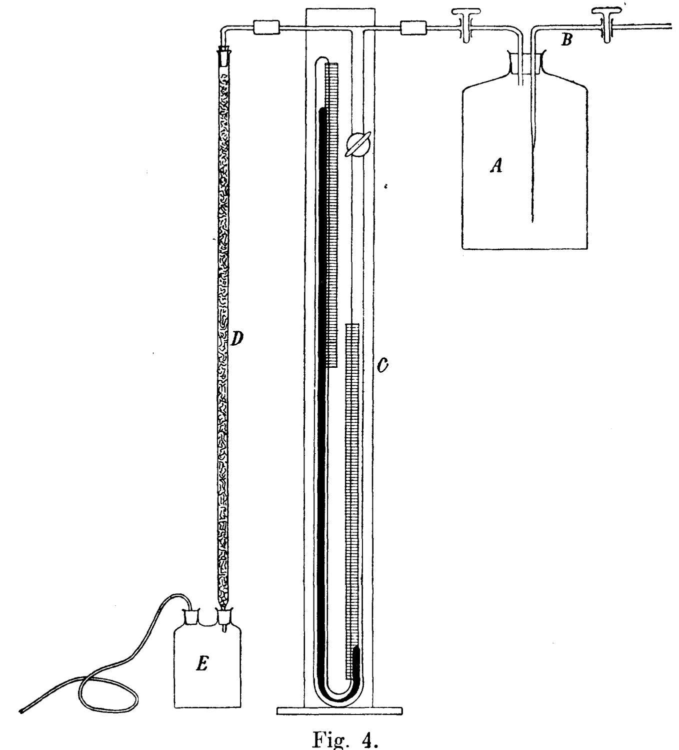


Fig. 4.
Druckmessvorrichtung. $^1/_{10}$ natürlicher Grösse.

An die Luftpufferflasche schloss sich der Druckmesser an. Dazu diente, wie die Fig. 4 bei *C* zeigt, ein U-förmiges Barometer, dessen richtiger Gang täglich durch Vergleiche mit einem Normalbarometer kontrolliert wurde. Die Ablesungen wurden mit Hilfe zweier Fernrohre unter entsprechender Beleuchtung der Menisci vorgenommen, wobei sich eine Spiegelunterlage des Barometers vorteilhaft erwies. So gelang es, den Druck auf wenigstens 0·25 mm genau zu ermitteln; eine namentlich für die Versuche, die bei geringsten Drucken angestellt wurden,

wünschenswerte Erhöhung der Genauigkeit wäre nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten und grösseren Zeitverlust zu ermöglichen gewesen, als wir ihn uns gestatten durften; immerhin reicht die Genauigkeit für die von uns zu lösende Aufgabe aus. Die Temperaturkorrektur der Druckmessung wurde mit Hilfe der Landolt-Börnsteinschen Tabellen (2. Aufl., 1894, S. 34) ausgeführt.

Um einen Eintritt von Schwefelblumen in den Druckmesser unmöglich zu machen, wurde ein 70 cm langes, 1·5 cm weites, mit Watte und Glaswolle gefülltes Glasrohr (*D*) und eine leere, zweihalsige Flasche (*E*) von 500 ccm Inhalt mit dem Druckmesser verbunden; und erst von der zweihalsigen Flasche führte der dickwandige Schlauch zum Dichtebestimmungsapparate. Kurz vor diesem war in den Schlauch noch ein etwa 15 cm langes, mit Glaswolle gefülltes und beiderseits etwas verjüngtes Glasröhrchen eingeschaltet, das zum Zurückhalten mitgerissener Schwefelblumen sehr zweckmässig war.

Zum Konstanthalten der niedrigsten Drucke erwies sich unser Exemplar des Städel-Hahnschen Druckregulators als nicht brauchbar, da seine Mariottesche Flasche zu kurz und vielleicht auch zu eng war; es wurden leicht Quecksilbertröpfchen übergerissen. Statt des Druckregulators von Städel und Hahn wurde deshalb bei diesen Versuchen — und ebenso bequem auch bei höheren Drucken — ein 2·5 cm weites, 145 cm langes, unten geschlossenes Glasrohr verwendet, das oben mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. Durch diesen Kautschukstopfen war ein kurzes Rohr gesteckt, das einmal zur Wasserstrahlpumpe und andererseits zur Luftpufferflasche führte, und zweitens ging durch den Kautschukstopfen ein langes Glasrohr von 0·6 cm äusserer Weite, das bis etwa 10 cm über dem Boden in das weite Rohr führte und etwa 15 cm über den Kautschukstopfen hinausführte, wo es offen endigte. Durch dieses Rohr konnte von aussen Luft eintreten, falls der Druck im Apparate zu gering wurde. Das weite Glasrohr war je nach dem zu erreichenden Drucke mehr oder weniger mit Quecksilber gefüllt; kleine Regulierungen konnten durch Verschieben der oben offenen, engen Glasröhre leicht vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung wurden Drucke bis herab zu 25 cm bequem konstant erhalten.

Bei den Versuchen bis zu 14 mm herab wurde überhaupt kein Druckregulator mehr verwendet; es wurde die Wasserstrahlpumpe unter Ausschaltung der grossen Luftpufferflasche vielmehr direkt mit dem Druckmesser verbunden.

Reinigung des Schwefels.

Zu den Gasdichtebestimmungen wurde reiner, umkrystallisierter Schwefel aus der Merckschen Fabrik in Darmstadt verwendet. Da dieser Schwefel, wie längst bekannt ist, bei der Destillation eine geringe Menge schwarzen Rückstands lässt, wurde er durch mehrfache Destillation gereinigt. Zwar war dabei eine beträchtliche Abnahme des Rückstands zu erkennen, doch gelang es nicht, einen rückstandfreien Schwefel zu gewinnen.

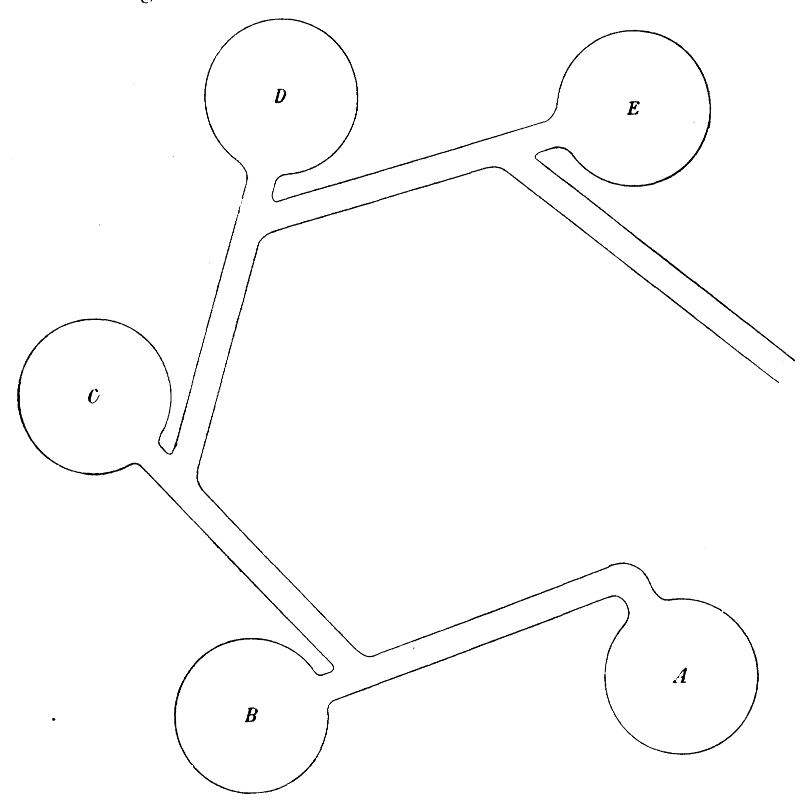


Fig. 5.
Destillierapparat für den Schwefel. $^1/_5$ natürlicher Grösse.

Erst als die Destillation im Vakuum ausgeführt wurde, wurde das Ziel erreicht. Nur war es nötig, die einzelnen Destillationen unmittelbar hintereinander ohne Öffnung des nur aus Glas bestehenden Apparats, und ohne dass der Schwefel irgend mit organischen Stoffen in Berührung kommen konnte, auszuführen. Es wurden fünf Destillierkölbchen, die durch weite Glasröhren verbunden waren, derartig zu einem grossen Ringapparate zusammengeschmolzen, dass zum ersten

Kölbchen (Fig. 5, *A*), das zweite (*B*) als Vorlage, zu diesem später das dritte (*C*) als Vorlage u. s. w. dienen konnte. Der ganze Apparat blieb nach Einfüllung des durch Erhitzen und längeres Stehen im Vakuum möglichst von Schwefelkohlenstoffresten befreiten Schwefels dauernd während aller Destillationen mit der arbeitenden Wasserstrahlluftpumpe verbunden. Es war interessant, zu beobachten, dass bei der ersten Destillation reiche Mengen schwarzen Rückstands zurückblieben, bei der darauffolgenden viel geringere, bei der dritten nur noch minimale Spuren, und dass bei der vierten Destillation überhaupt kein Rückstand mehr blieb.

Offenbar sind es geringe Mengen organischer Verunreinigungen, die der Schwefel leicht aufnimmt, und die sich bei der Siedetemperatur grösstenteils zersetzen, wobei kohlige Zersetzungsprodukte zurückbleiben.

Nach mehreren Tagen wurde die letzte Vorlage (*E*), die in einem Vakuumexsikkator aufbewahrt war, zertrümmert und ihr nun spröder Schwefelinhalt grob gepulvert; das Schwefelpulver wurde, in mehrere kleine Flaschen verteilt, im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Hierbei wie auch später wurde sorgfältig jede Berührung des Schwefels mit der Hand vermieden.

Ausführung einer Dichtebestimmung.

Das sorgfältigst gereinigte und getrocknete Dichtebestimmungsgefäss wurde durch das am Boden angeschmolzene Glasrohr mit etwa 10 g reinen Schwefels bedeckt; bei Verwendung der grössten Gefässe wurden manchmal grössere Mengen Schwefel — bis über 20 g —, manchmal auch geringere Mengen verwendet. Es war die Hoffnung, durch einen reichlichen Schwefelüberschuss eine Verkleinerung der „Luftblase" herbeizuführen, was aber nicht gelang. Es zeigte sich schliesslich, dass Mengen von 6 g Schwefel vollkommen ausreichen. Dann wurde das Einfüllrohr nach sorgfältigem Anwärmen des Glases dicht am Boden abgeschmolzen.

Nach dem Erkalten und einer äusserlichen Reinigung wurde das Dichtebestimmungsgefäss in den Thermostaten eingebaut, wobei seine zentrale Lage einmal durch den Knick im Halse (Fig. 3, bei *c*) und ferner durch einen geeignet gebogenen dicken Platindraht, der an dünnen Platindrähten zwischen dem Dichtebestimmungsgefässe und der inneren Wandung des Porzellanbechers aufgehängt war, gesichert; diese Platindrahtvorrichtung ist in der Fig. 1 nicht wiedergegeben. Dann wurde auf den Porzellanbecher die Glasflasche mit Asbestschnur aufgedichtet, wobei besondere Sorgfalt auf die Austrittsstelle des dickwan-

digen Kapillarrohres zu verwenden war. Schliesslich wurde der zum Druckmesser führende Kautschukschlauch über das Glasrohr *d* (Fig. 3) der Vorlage *b* gezogen. Unter der Vorlage für den überdestillierenden Schwefel wurde eine Asbesttafel angebracht, die die vom Heizmantel aufsteigenden heissen Gase fern hielt.

Bei Drucken über 200 mm wurde sofort evakuiert und gleichzeitig angeheizt. Nach etwa 15 Minuten kam der Heizschwefel im Porzellanbecher ins Sieden, und nach weiteren 15 Minuten war das Dichtebebestimmungsgefäss völlig mit Schwefeldämpfen umgeben. Kurz zuvor hatte auch die Destillation im Dichtebestimmungsgefässe selbst begonnen, wobei das schwere Schwefelgas zunächst die leichtere, über ihm stehende Luft aus dem Dichtebestimmungsgefässe verdrängte. Sobald das Dichtebestimmungsgefäss die Temperatur des siedenden Schwefels angenommen hatte, ging der Destillationsprozess sehr stürmisch vor sich, ohne dass mit dem sich in der Kapillare verdichtenden Schwefel noch wesentliche Mengen Luft übergingen. Ein Unfall war bei der Destillation trotz der Enge der Kapillare ausgeschlossen, da der Druck im Dichtebestimmungsgefässe nie den Atmosphärendruck übersteigen konnte. Das Ende der Destillation war deutlich daran zu erkennen, dass ein Tropfen überdestillierten Schwefels in der Kapillare stehen blieb. Die lange Kapillare an dem Dichtebestimmungsgefässe erwies sich in jeder Beziehung als ausserordentlich zweckmässig. Nun wurde die Kapillare mit einer Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis das Schwefeltröpfchen wegdestilliert war; es wurde einige Augenblicke bis zum völligen Ausgleiche des Druckes gewartet und dann die Kapillare dicht am Thermostaten mit einer kleinen Leuchtgas-Sauerstoffgebläseflamme, die im Gebrauche sehr bequem war, abgeschmolzen.

Jetzt wurde die Flamme des Fletcherbrenners verkleinert und nach 15 Minuten ganz verlöscht, so dass eine langsame Abkühlung des Apparates erfolgte. Bevor der Apparat aber völlig erkaltet war, wurde schon mit dem Auseinandernehmen begonnen. Es wurde die auf den Porzellanbecher aufgedichtete Glasflasche entfernt und das Dichtebestimmungsgefäss herausgenommen. Da der an die Asbestpackung herandestillierte Schwefel noch flüssig war, gelang diese Operation leicht. Der am Dichtebestimmungsgefässe aussen ansitzende Schwefel wurde mit einem Tuche grösstenteils abgewischt, ehe er erstarrte.

Wenn man, wie wir es zuerst thaten, mit dem Auseinandernehmen des Apparates wartet, bis er völlig erkaltet ist, so erschwert er den Asbest, das Dichtebestimmungskölbchen und den Thermostaten verkittende Schwefel die Arbeit sehr.

Nach Beendigung der ersten Dichtebestimmung wurde ein zweites, schon vorbereitetes Dichtebestimmungskölbchen in den Thermostaten eingebaut und der Apparat zu einer zweiten Dichtebestimmung fertig gemacht.

Wir arbeiteten gewöhnlich nebeneinander mit zwei Thermostaten dergestalt, dass während des Anwärmens des einen Apparates schon der zweite vorbereitet wurde und sofort nach Beendigung der ersten Bestimmung mit dem Vakuumapparate verbunden und angeheizt werden konnte. So gelang es leicht, im Laufe eines Nachmittags fünf Dichtebestimmungen auszuführen.

Während der Dichtebestimmungen wurde der im Apparate herrschende Barometerstand abgelesen, letzterer zur Feststellung des jeweiligen Siedepunktes des Schwefels.

Bei Dichtebestimmungen unter 200 mm Druck erwies es sich als praktisch, im Dichtebestimmungskölbchen zunächst nur eine geringe Druckverminderung — etwa auf 250 bis 300 mm — herzustellen und den Schlauch dann abzuklemmen; während des Arbeitens des Thermostaten wurde die Luftpufferflasche und der übrige Teil des Apparates weiter evakuiert. Erst wenn der Heizschwefeldampf fast bis zur Höhe des Halsteiles des Dichtebestimmungskölbchens heraufgestiegen war, wurde das Dichtebestimmungskölbchen mit dem Apparate für konstanten Druck verbunden, so dass jetzt erst eine lebhafte Destillation vor sich ging. Ohne diesen Kunstgriff wäre die Destillation des Schwefels schon grösstenteils erfolgt, ehe das Dichtebestimmungskölbchen die nötige Temperatur völlig angenommen hätte. Es gelang, den Prozess meist so zu leiten, dass der gewünschte Druck herrschte und der Heizschwefel zur nötigen Höhe heraufsiedete, ehe die letzten überhaupt überdestillierenden Teile Schwefel in die Vorlage übergegangen waren. Dadurch wurde die Zeit der eigentlichen Schwefeldestillation und Dichtebestimmung auf ein Minimum herabgedrückt und ein Zurückdiffundieren von Luft in das Dichtebestimmungsgefäss völlig vermieden. Und gerade bei diesen Versuchen mit sehr geringen Drucken war eine möglichst kleine Luftblase erwünscht, da bei ihnen die Grösse der Luftblase den wenigen Zentigrammen Schwefel gegenüber sehr in Betracht kam.

Die völlige Beherrschung dieser in allen Einzelheiten viel Sorgfalt verlangenden Bestimmungen wurde natürlich erst nach manchen Misserfolgen erreicht; Misserfolgen, bei denen viele der beschriebenen Verbesserungen und sonstige Einzelheiten sich erst ergaben, und bei denen ein vortreffliches Ineinanderarbeiten der Experimentatoren erlangt wurde.

Nach Beendigung einer Versuchsreihe wurden die Dichtebestim-

mungsgefässe aussen sorgfältig mit einem mit Schwefelkohlenstoff befeuchteten Lappen abgewischt und völlig gereinigt. Dann wurden sie auf 1 cg genau gewogen.

Das Volum der Dichtebestimmungsgefässe wurde in üblicher Weise durch Öffnen der Gefässe unter Wasser bestimmt; zu diesem Zwecke wurde das Kapillarrohr dicht an der Stelle, an der es mit der oberen Erweiterung des Dichtebestimmungsgefässes verschmolzen war, mit einem Glasmesser geritzt. Dann wurde das ganze Dichtebestimmungsgefäss in luftfreies, destilliertes Wasser eingetaucht und die Kapillare abgebrochen. Die Kapillare füllte sich dabei vollkommen, der Dichtebestimmungskolben bis auf eine kleine Luftblase mit Wasser.

Die zur Volumbestimmung mehrerer Versuche nötige Wassermenge war am Tage zuvor in zwei grossen Rundkolben 1 bis 2 Stunden lang ausgekocht worden; dann war mit dem Inhalte des einen Kolbens der andere völlig gefüllt und nunmehr verschlossen worden. Der Inhalt dieses zweiten Kolbens kühlte sich bis zum folgenden Tage auf Zimmertemperatur ab, ohne dass er Luft wieder aufnehmen konnte. Sofort nach Öffnung des Kolbens wurde in der geschilderten Weise die Volumbestimmung der Dichtebestimmungsgefässe und die Temperaturbestimmung des Wassers nebst Barometerablesung vorgenommen. Die Grösse der vorhandenen Luftblase wurde sofort durch volumetrische Messung mit einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Bürette bestimmt und dann erst das Gesamtvolum des Apparates durch erneute Wägung ermittelt. Das so durch Wasserwägung gefundene Gesamtvolum wurde um das Volum der im Apparate befindlichen Menge festen Schwefels vermehrt.

Schwefelbestimmung.

Die Masse des bei dem Versuche im Dichtebestimmungsapparate zurückgebliebenen Schwefels wurde nicht durch direkte Wägung des Apparates ermittelt, wie es bei Dumasdichtebestimmungen üblich ist, sondern sie wurde analytisch durch Oxydation zu Schwefelsäure und Wägung als Baryumsulfat bestimmt. Namentlich bei geringen Drucken, bei denen Apparate von mehr als $^1/_2$ Liter Inhalt verwendet wurden, sind im Dichtebestimmungsgefässe nur noch so geringe Mengen Schwefel — wir hatten weniger als 0·02 g — enthalten, dass eine genaue Bestimmung seiner Masse durch Wägung der grossen Apparate unausführbar ist.

Zunächst wurde das von der Volumbestimmung her im Dichtebestimmungsapparate gebliebene Wasser entfernt. Zu diesem Zwecke

wurde auf einen feststehenden, $^3/_4$ bis 1 Liter fassenden Rundkolben ein grosser Trichter gesetzt; über diesen wurde das Dichtebestimmungsgefäss mit der Öffnung nach unten gehalten, und dann wurde mit einem Stücke Glasrohr, das an einem Ende kapillar ausgezogen und hakenförmig umgebogen war, so dass die Kapillare in die enge Mündung des Dichtebestimmungskölbchens hineinragte, Luft in das Dichtebestimmungskölbchen geblasen, wobei sein Wasserinhalt eventuell mit kleineren, losgerissenen Partikelchen Schwefel in den Trichter und Kolben ohne jeden Verlust an Schwefel floss. Glasrohr und Trichter wurden mit Wasser nachgespült und dann der Kolbeninhalt auf einem Drahtnetze unter Schrägstellung des Kolbens zum grössten Teile weggekocht.

Während dessen wurde mit Hilfe eines kapillar ausgezogenen Trichters etwas reines Brom in das Dichtebestimmungsgefäss gegeben und der Schwefel bei Zimmertemperatur und unter häufigerem Umschütteln teils direkt, teils durch die Dämpfe des Broms gelöst; die höher an der Wandung des Dichtebestimmungsgefässes sitzenden Schwefelpartikelchen erweichten dabei unter dem Einflusse der Bromdämpfe und liefen schliesslich als dunkelbraune Tropfen herab. Wenn aller Schwefel herabgeflossen war, wurde etwas rauchende, reine Salpetersäure in kleinen Portionen in das Dichtebestimmungskölbchen gegeben und der Schwefel allmählich unter häufigem Umschütteln und gelinder Erwärmung oxydiert. Diese Operation darf nicht beschleunigt werden, da sonst leicht ein heftiges Aufkochen stattfindet, bei dem etwas Bromschwefel wegdestillieren könnte. Schliesslich wurde so lange in einem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verjagt war. Dann wurde der Inhalt des Destillationskölbchens zu dem im Rundkolben eingedampften Wasserreste gegeben.

Währenddessen wurde die dickwandige Kapillare des Dichtebestimmungsgefässes in einige Stücke geschnitten; diese wurden in einer kleinen Schale mit etwas konzentrierter Salpetersäure erwärmt, wobei sich der Schwefel teils oxydierte, teils einfach mechanisch vom Glase loslöste. Auch diese Lösung wurde mit den Schwefelstückchen in den Rundkolben gespült, so dass nunmehr aller Schwefel in ihm vereinigt war. Zunächst wurde das zugesetzte Spülwasser durch erneutes Eindampfen grösstenteils wieder entfernt; dann wurde der Rückstand mit Brom und etwas Salpetersäure völlig oxydiert. Zum Schlusse wurde die Salpetersäure durch weiteres Eindampfen, meist unter Erwärmen der Flüssigkeit in einer Abdampfschale auf einem Wasserbade, nach Möglichkeit entfernt, und dann die Fällung der Schwefelsäure wie üblich in stark verdünnter Lösung mit Baryumchloridlösung ausgeführt.

Zum Sammeln und Wägen des Baryumsulfats wurden Lohsesche[1]) Asbestfilterröhrchen verwendet, wobei die Flüssigkeit dekantiert und der Niederschlag fast völlig im Becherglase ausgewaschen wurde. Auf diese Lohsesche Filterröhrchen sei auch an dieser Stelle besonders empfehlend hingewiesen.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, wurden gewogene Mengen Schwefel genau in der beschriebenen Weise in einem leeren Dichtebestimmungskölbchen oxydiert und bestimmt:

	Angewendete Schwefelmenge	Gefundene Schwefelmenge	%
1.	0·3487	0·3480	99·8
2.	0·1912	0·1919	100·4

Sämtliche Schwefelbestimmungen vorliegender Arbeit sind von Herrn cand. chem. G. Schöllkopf ausgeführt worden. Wir sind ihm für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit zur Übernahme der eintönigen Arbeit und seinen sorgsamen und unermüdlichen Fleiss zu grossem Danke verpflichtet.

Berechnung der Gasdichte.

Die Gasdichten wurden mit der schon vor einigen Jahren bei der Gasdichtebestimmung des Arsentrioxyds benutzten Formel[2]) berechnet. Der damals durch ein Versehen falsch angegebene Zahlenfaktor sei an dieser Stelle verbessert. Es sei:

s die Substanzmenge, berechnet aus der gefundenen Menge Baryumsulfat,
V das Gesamtvolum des Apparates,
v das Volum der Luftblase,
B der korrigierte Druck im Apparate beim Versuche,
b der Barometerstand beim Bestimmen von V und v,
T die Versuchstemperatur,
t die Temperatur beim Bestimmen von V und v,
α der Temperaturausdehnungskoëffizient der Gase $= 0{\cdot}00367$,
β der lineare Ausdehnungskoëffizient des Glases $= 0{\cdot}0000085$,
d die Dichte des Wassers bei t.

Dann ist die Gasdichte D:

$$D = \frac{587771 \,.\, s \,.\, (1 + \alpha T)}{V.B\,[1 + 3\beta(T - t)]\,\frac{1}{d} - b\,.\,v\,[1 + \alpha(T - t)]}.$$

[1]) O. Lohse, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2142 (1899).
[2]) H. Biltz, Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad. der Wissensch. 1895, 82. — Diese Zeitschr. **19**, 421 (1896).

Die Gasdichten sind aus dem an anderer Stelle[1]) angeführten Grunde auf Luft als Einheit bezogen.

Im folgenden seien die Resultate in Form einer Tabelle und einer Kurve gegeben, beide geordnet nach dem Drucke *B*. Die Zahlen neben den Kreuzchen der Kurve geben die Nummer der entsprechenden Versuche an.

Gasdichte des Schwefels nach der Dumasschen Methode bei dem Drucke B und der Temperatur T.

Nr.	*s*	*V*	*v*	*B*	*b*	*T*	*t*	*D*
1	0·0182	552·9	1·05	14·0	747·5	447·4	18·5	4·85
2	0·0213	540·9	0·85	14·4	747·5	447·4	18·5	5·30
3	0·0312	631·6	0·80	16·1	747·5	447·4	18·5	5·52
4	0·0334	554·2	0·55	19·1	767·7	449·0	17·0	5·40
5	0·0397	541·4	0·55	20·5	767·7	449·0	17·0	6·08
6	0·0319	396·8	1·10	25·6	755·7	448·0	24·5	6·04
7	0·0276	272·6	0·45	26·9	747·5	447·4	18·5	6·53
8	0·0256	236·5	0·65	31·5	769·0	449·1	14·5	6·37
9	0·0270	237·7	0·45	31·6	769·0	449·1	14·5	6·27
10	0·0428	272·6	0·35	39·1	763·4	449·2	20·0	6·60
11	0·0475	233·0	0·55	48·1	763·4	449·2	20·0	7·20
12	0·0737	350·6	0·65	48·2	763·4	449·2	20·0	7·24
13	0·1535	536·2	1·00	64·2	770·1	449·2	15·0	7·28
14	0·1603	505·2	0·90	71·4	756·9	448·1	17·5	7·17
15	0·1067	332·5	2·70	81·6	771·5	449·3	20·0	7·51
16	0·1037	272·7	0·75	82·6	770·7	449·2	15·5	7·58
17	0·0917	224·8	0·25	83·0	770·7	449·2	15·0	7·77
18	0·0994	273·8	1·20	83·0	770·7	449·2	15·5	7·51
19	0·0992	235·5	0·40	90·8	756·9	448·1	17·5	7·39
20	0·1242	284·1	0·65	95·2	771·5	449·3	20·0	7·41
21	0·1134	232·5	0·70	104·2	771·5	449·3	20·0	7·63
22	0·1349	243·0	1·30	119·1	763·0	448·6	15·0	7·86
23	0·2695	262·0	0·25	203·6	770·8	449·2	16·0	7·84
24	0·2956	284·8	0·45	204·2	770·8	449·2	16·0	7·95
25	0·3045	233·0	0·65	261·2	756·9	448·1	17·5	7·85
26	0·3765	233·6	1·73	318·5	748·9	447·5	17·0	8·13
27	0·5831	232·4	0·50	326·4	763·5	448·7	11·5	7·87
28	0·4337	354·1	2·70	411·5	748·9	447·5	17·0	8·03
29	0·5717	237·0	0·70	458·1	770·4	449·2	28·0	8·18
30	0·5608	234·8	0·60	458·2	770·4	449·2	28·0	8·08
31	0·7286	273·8	2·10	536·1	752·8	447·8	20·0	7·82
32	0·7741	284·6	0·75	539·2	752·8	447·8	20·0	7·89

Die angegebenen Werte sind natürlich nicht fehlerfrei; die Versuche boten viele Schwierigkeiten. An und für sich kleine Fehler bei den Ablesungen, bei der Analyse, bei der Ausführung der Gasdichtebestimmung selbst können sich häufen und nicht unbeträchtliche Fehler im Resultate ermöglichen. Ein Blick auf die Kurve zeigt, dass Fehler

[1]) H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 2. Berlin 1898.

von mehreren Prozenten dem Mittelwerte gegenüber vorliegen, z. B. bei den unter fast gleichen Drucken erhaltenen Wertepaaren 6—7, 17—19, 26—27. Diese Fehler treten am linken unteren Ende der Kurve weniger zu Tage, da der Verlauf der Kurve sich hier der Senkrechten stark nähert; unzweifelhaft sind diese Werte aber nicht von der Genauigkeit, die ihre grosse Annäherung an die Kurve vermuten lässt; kommen doch gerade bei ihnen die genannten Fehler im Resultate ganz besonders zum Ausdrucke.

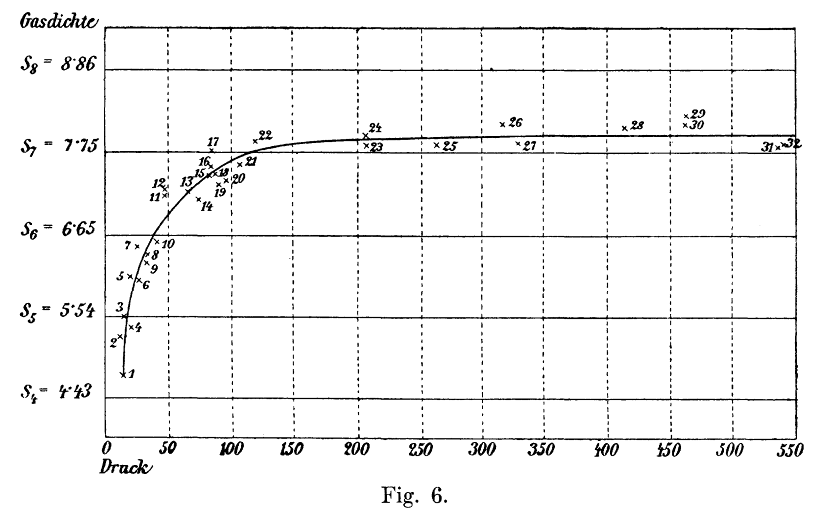


Fig. 6.

Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte des Schwefels.

Zu den eigentlichen Versuchsfehlern kommt noch ein weiterer Umstand, der wohl viele in dem Kurvenbilde zu Tage tretende Abweichungen erklärt. Die verschiedenen Versuche sind nämlich nicht unter absolut gleichen äusseren Bedingungen ausgeführt worden. So ist die Versuchstemperatur nicht bei allen Versuchen die gleiche, vielmehr variiert sie um fast zwei Grade. Die bei diesen verschiedenen Temperaturen ermittelten Gasdichtewerte sind also streng genommen nicht vergleichbar. Wenn sie aber zur Konstruktion einer Kurve verwendet werden, müssen sich Abweichungen zeigen; so erklären sich vielleicht die niederen Werte der Versuche 4, 8, 9, 10, 20, 21, 23, die bei Temperaturen über 449° erhalten worden sind, und die höheren Werte der Versuche 2, 3, 7, 26, 28, die sich bei Temperaturen unter 448° ergaben. Auch die Grösse der „Luftblase“ ist in Betracht zu ziehen, insofern eine grosse Luftblase — namentlich bei niederen Drucken — den Partialdruck des Schwefelgases herabsetzt; bei niederen Drucken kommt aber, wie gezeigt,

eine derartige Verkleinerung des Gasdichtewertes in der Kurve wenig zum Ausdruck. Auch der Grad der Mischung vom Schwefelgase mit dem Gase der Luftblase im Momente des Zuschmelzens ist nicht ohne Einfluss.

Die grosse Zahl der ausgeführten Bestimmungen giebt aber eine Gewähr dafür, dass die aus ihnen konstruierte Kurve von der Idealkurve nur wenig abweicht. Sämtliche Einzelwerte sind nach derselben Methode und unter fast gleichen Versuchsbedingungen ermittelt, so dass sie untereinander vergleichbar sind, die Kurve also ein treues Bild vom Verlaufe der Dissociation giebt.

Die Kurve bestätigt in ihrem rechten, fast horizontal verlaufenden Aste das Resultat der Bleier-Kohnschen Arbeit, indem sie die Existenz von S_8-Molekeln in vergastem Schwefel als wahrscheinlich macht. Auf Atmosphärendruck extrapoliert, würde sie auf etwa $S_{7\cdot23}$ weisen. Daraus geht hervor, dass das Schwefelgas schon beim Siedepunkte des Schwefels, wenn auch zum geringen Teile, zerfallen ist. Aus dem fast horizontalen Verlaufe dieses Kurvenstückes ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss, dass die höchste Molekelgrösse des Schwefels durch die Formel S_8 auszudrücken ist, ein Resultat, das nach den ebullioskopischen und kryoskopischen Untersuchungen des Schwefels mit Sicherheit vorauszusagen war.

Zwischen 20 und 120 mm Druck beschreibt die Kurve einen starken Bogen, dessen Verlauf durch die Versuche 6, 8, 9, 10, 13, 15, 16, 18 festgelegt und durch die stärker, aber nach beiden Seiten gleichmässig abweichenden Werte 11, 12, 17, 22 einerseits, und andererseits durch die Werte 14, 19, 20, 21 gestützt ist. Die weiter ab liegenden zwei Werte 5 und 7 sind ebenfalls berücksichtigt; ihr Einfluss auf den Verlauf der Kurve ist aber gering.

Dieses Kurvenstück von 20—120 mm Druck hat für die Dissociation des Schwefels die grösste Bedeutung. Es giebt den exakten Beweis dafür, dass die Dissociation des Schwefels mit fallendem Drucke kontinuierlich fortschreitet. Das theoretische Resultat der früheren, viel weniger vollkommenen Dumasschen Dichtebestimmungen [1]) des Schwefels wird durch diese Versuche als richtig erwiesen. Innerhalb dieser 100 mm Druckschwankung findet eine Dissociation des Schwefels vom Mittelwerte S_7 zum Mittelwerte S_5 statt. Von etwa 19 mm Druck bis zu 13 mm Druck fällt die mittlere Molekelgrösse von S_5 auf S_4.

---

[1]) H. Biltz, Diese Zeitschr. **2**, 930 (1888).



Damit ist nachgewiesen, dass die Dissociation des Schwefels stetig verläuft.

Eine Ausbauchung, wie sie die Rieckesche Theorie verlangt, ist nicht nachzuweisen, und damit fällt die experimentelle Grundlage dieser Theorie und sie selbst, soweit sie den Schwefel betrifft.

Die nächstliegende Erklärung für die jetzt experimentell genauer festgelegten Dissociationsverhältnisse des Schwefels wäre die, dass die Dissociation der Molekeln S_8 direkt zu den Molekeln S_2 führt. Wir sprachen diese Annahme auch bei Gelegenheit der ersten Publikationen[1]) unserer Versuchsergebnisse aus.

Indessen kann man sich nicht verhehlen, dass sich erhebliche theoretische Gründe gegen den direkten Übergang von der Stufe S_8 zur Stufe S_2 anführen lassen; eine derartige quaternäre Reaktion ($S_8 \rightleftarrows 4S_2$) würde einzig dastehen. Auch wäre der fast horizontale Teil unserer Kurve zwischen 200 und 550 mm Druck, also der Stillstand der Dissociation, dann kaum zu erklären. Diese Überlegungen sprechen für die Annahme eines Zwischenstadiums, etwa S_4, so dass die Zersetzungen:

$$S_8 \rightleftarrows 2S_4,$$
$$S_4 \rightleftarrows 2S_2,$$

nebeneinander zu berücksichtigen wären.

Eine derartige Dissociation würde sich ebenfalls mit dem steten Verlaufe der Kurve im Einklange befinden. Ob sie wirklich vorliegt, wird eine rechnerische Bearbeitung der Versuchsresultate ergeben, wobei allerdings die Voraussetzung ist, dass die Versuche die dazu nötige Genauigkeit, über deren Grad von vornherein nichts gesagt werden kann, besitzen.

Wir sind zur Zeit mit dieser rechnerischen Durcharbeitung unserer Versuche beschäftigt. Da sich dabei gezeigt hat, dass die Verhältnisse jedenfalls nicht einfach liegen, soll über sie in einer späteren Arbeit berichtet werden.

---

[1]) Vergl. den Schlusssatz unserer Publikation in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie, mathem.-naturw. Klasse **110**, Abtlg. IIb, 598 (1901) und Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2490 (1901).

Über einen Aufsatz des Herrn Schükarew[1]).

Von

J. J. van Laar.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir, einige Bedenken zu erheben gegen mehrere im Aufsatz des Herrn Schükarew enthaltenen Behauptungen, die meiner Meinung nach nicht ohne Widerspruch bleiben können.

Ich nenne u. a. an erster Stelle den Schluss:

$$\frac{d\mu_2}{dm_1} = \frac{d\mu_1}{dm_2}$$

(Formel 6) „aus eine Eigenschaft des dU" (der Änderung der inneren Energie des Systems, fügt Herr Schükarew hinzu, um jeden Zweifel zu beseitigen).

Die Funktion U hat damit selbstverständlich nichts zu schaffen; die Eigenschaft ist eine unmittelbare Folge davon, dass:

$$\mu_1 = \frac{dZ}{dm_1};\ \mu_2 = \frac{dZ}{dm_2},$$

wo Z das totale thermodynamische Potential ist $= U - TS + pV$, und nicht $= U$, wie Herr Schükarew meint.

Aber jetzt kommt noch Merkwürdigeres. Aus:

$$m_1{}^2 \frac{d\mu_1}{dm_1} = m_2{}^2 \frac{d\mu_2}{dm_2}$$

(Formel 7) schliesst Herr Schükarew (Formel 8):

$$m_1{}^2 \frac{d\mu_1}{dm_1} = m_2{}^2 \frac{d\mu_2}{dm_2} = k\,!$$

Also, weil zwei veränderliche Funktionen von T, p, m_1 und m_2 zufälligerweise bei irgend einem Wertsystem dieser Variabeln aneinander gleich sind (bei Gleichgewicht), so sind diese Funktionen nach Herrn Schükarew konstant!! Merkwürdiger Schluss: Wenn zwei Kurven sich schneiden, so sind dieselben z. B. der X-Axe parallel!!

Aber das Allermerkwürdigste wird in Formel (9) niedergeschrieben.

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 542—560 (1901).

Aus (8) schliesst er nämlich:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= -\frac{k}{m_1} + C_1 \\ \mu_2 &= -\frac{k}{m_2} + C_2\end{aligned}\right\},$$

als ob μ_1 nur Funktion von m_1, und μ_2 nur Funktion von m_2 wäre! Jedermann weiss natürlich, dass μ_1 und μ_2 solche höchst komplizierte Funktionen von T, p, m_1 und m_2 sind, dass es nur in einzelnen sehr einfachen Fällen (nicht-associierte Lösungsmittel, nicht-dissociierte gelöste Stoffe) gelungen ist, dieselben zu bestimmen. Bekannt ist nur, dass bei verdünnten Systemen:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1' + RT \log \frac{m_1}{m_1 + m_2} \\ \mu_2 &= \mu_2' + RT \log \frac{m_2}{m_1 + m_2}\end{aligned}\right\}$$

geschrieben werden kann, und dass μ_1' und μ_2' sehr komplizierte Funktionen von T, p, m_1 und m_2 bleiben, welche nur bei unendlich verdünnten Lösungen von m_1 und m_2 unabhängig werden. Es bestehen denn auch Millionen und abermals Millionen von Funktionen μ_1 und μ_2, welche alle der Beziehung:

$$\frac{d\mu_2}{dm_1} = \frac{d\mu_1}{dm_2}$$

genügen, denn jede beliebig angenommene Funktion Z führt durch die Ableitungen:

$$\mu_1 = \frac{dZ}{dm_1}; \ \mu_2 = \frac{dZ}{dm_2}$$

zu zwei Funktionen μ_1 und μ_2, welche obiger Beziehung genügen. Diese Funktionen sind denn auch aus dieser Relation selbstverständlich nicht bestimmbar, sondern müssen aus der Funktion:

$$Z = U - TS + pV$$

durch Ableitung nach m_1 und m_2 bestimmt werden. Aber unglücklicherweise sind die Grössen U, S und V solche verwickelte Funktionen von T, p, m_1 und m_2, dass diese Berechnung — welche jedenfalls nur unter Zuhilfenahme einer Zustandsgleichung, z. B. die van der Waalssche, zustandekommen kann — wie oben schon gesagt, nur in einzelnen Fällen durchführbar ist.

Die weiteren fehlerhaften Betrachtungen auf S. 544—545, und weiter, können dahingestellt bleiben. Der Unterschied zwischen „bestimmtem“ und „unbestimmtem“ Potential besteht natürlich nur in der Phantasie

des Herrn Schükarew. Es giebt nur ein Potential, welches bei allen physischen und chemischen Gleichgewichten zu benutzen ist.

Verteilt sich z. B. A zwischen den Lösungsmitteln B und C, so ist einfach:

$$\text{Potential } A \text{ in } B = \text{Potential } A \text{ in } C,$$

und diese Potentiale sind die gewöhnlichen, von Gibbs, Duhem, van der Waals, Planck, Lorentz, Roozeboom, Schreinemakers, und von mir verwandten Potentiale. Ich erteile Herrn Schükarew den Rat, irgend ein Lehrbuch über das thermodynamische Potential oder über mathematische Chemie durchzuarbeiten, um seine Ansichten, welche notwendig der Klärung bedürfen, zu verbessern.

Dass die Tabellen des Herrn Schükarew dennoch eine gewisse Konstanz der „Konstanten" aufweisen, rührt einfach daher, dass seine unrichtigen Formeln, wie er selber auf S. 545 bemerkt, annähernd in die richtigen von Gibbs übergehen — aber nur für den Fall unendlich-verdünnter Lösungen! Denn die citierte Formel von Gibbs ist nicht, wie Herr Schükarew wiederum irrigerweise meint, für jede Konzentration gültig, sondern dieselbe ist nur eine Grenzformel für unendlich-verdünnte Lösungen. Die Formeln, welche Herr Schükarew irrigerweise für Lösungen jeder Zusammensetzung geltend glaubt, sind also nichts anderes als fehlerhafte Formeln für hochverdünnte Lösungen, welche nur im Falle von unendlich-verdünnten Lösungen in die richtigen Formeln von Gibbs u. a. übergehen.

Ich bitte die Leser dieser Zeitschrift um Entschuldigung, dass ich sie so lange mit diesen ganz elementaren Dingen aufgehalten habe, aber ich möchte sie davor warnen, dass, wenn möglicherweise jemand die fehlerhaften Formeln und Ansichten des Herrn Schükarew benutzen möchte unter der Anrede: „Nach den „bekannten" und „berühmten" Formeln von Schükarew etc." —, dass diese Formeln und Ansichten irrig und grundfalsch sind.

Amsterdam, den 19 Oktober 1901.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase[1].

Von

Alexandre de Hemptinne.

(Mit 1 Figur im Text.)

In einer früheren Arbeit[2], in der wir uns mit dem Studium der Leitfähigkeit der Flamme und der Gase befassten, haben wir im besonderen einige Versuche über die Leitfähigkeit gewisser Gasgemische im Augenblicke ihrer Explosion angestellt. Wir benutzten dabei ein Kapillarelektrometer, da kein anderes passendes Instrument zur Verfügung stand. Wie in jener Arbeit gesagt worden war, ist die Anwendung des Kapillarelektrometers bei dieser Art von Beobachtungen mit einigen Unbequemlichkeiten verbunden, unter anderem eignet es sich schlecht zu quantitativen Messungen und ist für alle Störungen zu empfindlich.

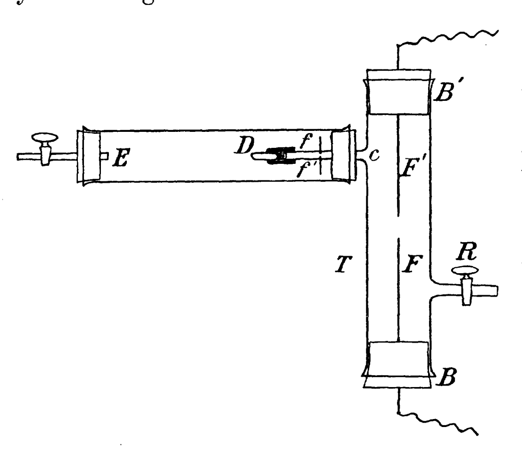
Wir haben nun einige unserer früheren Versuche wiederholt unter Anwendung eines Galvanometers, das uns Messungen zu machen erlaubte und so genauer die Eigenheiten zu erkennen gab, die den Durchgang von Elektrizität durch Gasgemische im Augenblicke ihrer Explosion begleiten.

Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff.

Die Versuche wurden mit dem auf S. 346 gezeichneten Apparate dargestellt. Dieser besteht aus einer 7—8 cm langen und 12 mm weiten Glasröhre T, die bei B und B' durch zwei Kautschukstopfen mit dicken Platindrähten FF' verschlossen wird. Die Platindrähte sind mit einer Batterie verbunden, deren Elementenzahl beliebig verändert werden kann. Im Stromkreise befindet sich ein sehr empfindliches Galvanometer. Bei C ist ein kleines Glasrohr angeschmolzen, in welchem sich zwei Platindrähte ff' gegenüberstehen; das Ende D der Röhre kann durch einen Kautschukstopfen verschlossen werden. Bei R ist ein

[1] Übersetzt von E. Brauer. [2] Diese Zeitschr. **12**, 2 (1893).

Glashahn zur Einführung des Gasgemisches angeschmolzen. Zu diesem Zwecke ist R mit einer Vakuumpumpe und der Vorratsflasche verbunden, die das explosive Gasgemisch enthält. Dieses wurde elektrolytisch hergestellt und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.



Ferner ist R noch mit einem etwa 1 m hohen Glasrohre verbunden, welches in Quecksilber taucht. Es zeigt den Druck an, unter welchem sich das Gasgemisch bei seinem Eintritte in das Rohr T befindet. Nach Herstellung des Vakuums im Apparat führt man das Gas ein und ruft Explosion hervor, indem man zwischen den Drähten ff' einen Funken überspringen lässt. Im Augenblicke der Explosion beobachtet man die kleinere oder grössere Ablenkung am Galvanometer. Diese erfolgt rasch und dauert nur einen Augenblick, dass man eben eine Ablesung am Galvanometer machen kann.

Einfluss der Potentialdifferenz.

Die Zahlen der zweiten Reihe der folgenden Tabelle geben in Millimetern die Ablenkungen des Galvanometerspiegels. Man weiss, dass für kurzdauernde Ströme und geringe Ablenkungswinkel die Ablenkungen der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional sind. Der Abstand der Drähte betrug 10 mm.

Spannung in Volt	Skalenteile	Mittel
128	20	
	20	
	22	
	24	20·7
	22	
	18	
	20	
	20	
70	15	
	12	
	17	
	17	14·5
	15	
	13	
	13	

Spannung in Volt	Skalenteile	Mittel
56	9·9, 11, 12	10·8
42	7·8, 8·1	7·9
28	5·8, 5·8	5·8
14	4, 4	4
7	2, 2·4, 2·2	2·2
4·2	1·7, 1·7	1·7
2·8	1·5, 1·2	1·35
1·4	0·7, 0·9	0·8

Der Durchgang der Elektrizität ändert sich mit der elektromotorischen Kraft, doch nicht proportional derselben: der Strom ist relativ stärker für schwächere Spannungen. Bei diesen Versuchen muss man für ziemlich häufige Reinigung des Apparates Sorge tragen, damit man die Ströme vermeidet, die infolge des Sichniederschlagens des Dampfes auf dem Glase auftreten können. In gleicher Weise sind Vorsichtsmassregeln zu treffen, um die ziemlich bemerkliche Wirkung des Staubes zu vermeiden.

Einfluss der Entfernung und der Oberfläche der Elektroden.

Die Platindrähte wurden nacheinander in verschiedene Entfernung voneinander gebracht, wobei zugleich die Oberfläche der Elektroden variierte. Die folgende Tabelle vereinigt das Ergebnis der Versuche mit einer elektromotorischen Kraft von 128 Volt.

Galvanometerausschlag		Entfernung (der Elektroden in mm)	Oberfläche (der Elektroden in mm)
22, 20, 19	20·3	10	12·9
17, 15	16	30	6·6
5, 5	5	50	2

Da die Entfernung der Elektroden zunimmt, und die Oberfläche abnimmt, so giebt es also zwei Faktoren, welche die Intensität des Stromes zu schwächen suchen; aber man bemerkt, dass dieser weit davon entfernt ist, eine entsprechende Verminderung aufzuweisen. Beim ersten Anblick würde es notwendig erscheinen, den Einfluss jedes dieser Faktoren einzeln zu bestimmen; doch legen die folgenden Untersuchungen dar, dass hier eine besondere Erscheinung vorliegt, nämlich die unipolare Leitfähigkeit der Explosion. Es liegt darin nichts Erstaunliches, da eine Explosion als eine Flamme von ganz kurzer Dauer betrachtet werden kann, und die Leitfähigkeit einer Flamme unipolar ist.

Lassen wir den einen der Platindrähte aus dem Stopfen etwa 1 mm hervorragen, den anderen etwa 30 mm, und verbinden den Draht, der die kleinere Oberfläche darbietet, mit dem negativen Pole der Batterie, den anderen mit dem positiven, so erhält man unter diesen Umständen bei drei Versuchen die folgenden Ausschläge:

$$\left.\begin{matrix} 8 \\ 10 \\ 10 \end{matrix}\right\} \text{ im Mittel 9.}$$

Bei umgekehrter Verbindung, d. h. wenn der positive Pol mit dem Drahte von kleinerer Oberfläche und der negative mit dem Drahte von grösserer Oberfläche verbunden ist, erhält man:

$$\left.\begin{matrix} 1 \\ 0{\cdot}5 \\ 1 \end{matrix}\right\} \text{ Mittel } 0{\cdot}8.$$

Das heisst also: ist die Elektrode von grosser Oberfläche mit dem positiven Pole verbunden, so findet der Übergang von Elektrizität in messbarer Weise statt.

Einfluss des Gasdruckes und der Einführung einer bestimmten Menge Luft in das Gasgemisch.

Ausschlag	Druck
20	76
10	30

Wenn sich der Druck vermindert, beobachtet man eine sehr deutliche Schwächung. Eine solche tritt jedoch nicht ein, wenn man dem explosiven Gemenge Luft beimischt. Man erhält bei einem Zusatz von 30 % Luft oder Wasserstoff, nachdem man diese durch eine mit Watte gefüllte Röhre hat gehen lassen, oft noch grössere Ausschläge als bei dem reinen Gas.

Ausschlag	
22	bei 30% Luft
25	„ 30% Wasserstoff



Wenn man den Stopfen *D*, der die Röhre *C* des Apparates abschliesst, so leicht aufsetzt, dass er durch die Explosion abgehoben wird, dann beobachtet man am Galvanometer einen sehr grossen Ausschlag; er beruht, wie der folgende Versuch lehrt, auf dem heftigen Eintritt der Luft. Bringt man nämlich auf dem Rohr *C* ein grosses Rohr *E* an, das durch einen Stopfen verschlossen und dann evakuiert wird, so wird in dem Augenblicke, wo der Stopfen *D* durch die Explosion abgehoben wird, keine Luft mehr in den Apparat eindringen, und in der That ist dann der Ausschlag des Galvanometers immer viel weniger gross als in den anderen Fällen.

Ausschlag	
13	wenn die Röhre geschlossen war;
30	wenn sie sich in die freie Luft öffnete;
8	wenn sie sich in eine Röhre mit einem Vakuum von 65 cm öffnete;
5	wenn sie sich in eine Röhre mit einem Vakuum von 76 cm öffnete.

Einfluss der Temperatur.

Es wurde ein dem in der Figur gezeichneten ähnlicher Apparat konstruiert, mit der Abänderung, dass die Platindrähte unmittelbar in die Glaswand eingeschmolzen waren; ebenso war die seitliche Ansatzröhre *C* an ihrem Ende abgeschmolzen. Der Apparat wurde dann in ein Ölbad getaucht, welches erlaubte, die Versuche bei beliebiger Temperatur anzustellen.

Das explosive Gemisch ergab im Augenblick der Entzündung eine Ablenkung von:

1. 5 mm als das Ganze auf 125° erhitzt wurde;
2. 45 mm als das Ganze auf 15° erhitzt war;
3. 8 mm bei Wiederholung des Erhitzens auf 150°, ohne dass vorher aus dem Apparat die Dämpfe der vorangegangenen Versuche entfernt worden waren.

Bei allen drei Versuchen wurde darauf geachtet, dass dieselbe Gasmenge angewandt wurde. Man sieht daraus, dass eine Erhöhung der Temperatur den Durchgang der Elektrizität merklich vermindert.

Einfluss der Natur der Elektroden.

Die Platindrähte wurden nacheinander ersetzt durch Drähte aus Eisen und Kupfer von denselben Dimensionen; alle übrigen Bedingungen blieben gleich. Es wurde erhalten:

Platin	16 16	Mittel 16
Kupfer	16 15 16	Mittel 15·6

Eisen 17, 14, 13 } Mittel 14·6

Die Natur des Metalles hat keinen merklichen Einfluss; die Abweichungen sind von der Grössenordnung der Versuchsfehler. Überdies spielen die metallischen Teilchen, die von den Elektroden durch die Explosion losgerissen werden, sicher bei der Erscheinung des Elektrizitätstransportes keine Rolle, da bei einem Versuche, den wir anstellten, indem in die Röhre Metallstaub gebracht wurde, der dann bei der Explosion nach allen Seiten geschleudert wurde, sich keine Beeinflussung des Elektrizitätsüberganges zeigte.

Einfluss des magnetischen Feldes.

Der Apparat (siehe Fig.) wurde zwischen die Pole eines kräftigen Elektromagnets gebracht, der weit genug vom Galvanometer aufgestellt war, so dass er dieses nicht beeinflussen konnte. Wir haben keinen Einfluss auf den Übergang der Elektrizität finden können, weder bei Elektroden von Eisen, noch bei solchen von Platin, was noch einmal beweist, dass der Transport von metallischen Teilchen keine Rolle spielt.

Einfluss der Natur der Gase Chlor und Wasserstoff.

Das benutzte Gemisch wurde durch Elektrolyse von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Im Augenblick der Explosion entstand eine kleine Bewegung des Galvanometers, die auch nach der Explosion noch fortbestand, wenn der Apparat ein wenig feucht war. Dies beruht auf der Leitung der Elektrizität längs der Oberfläche des Glases und der schmutzigen Oberfläche der Stopfen. Wenn der Apparat weniger feucht war, haben wir nur eine Ablenkung von ungefähr 0·5 mm beobachten können.

Als endlich der Apparat vorher gut gereinigt und getrocknet worden war, wurde das Galvanometer gar nicht abgelenkt.

Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Das Kohlenoxyd wurde durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf Oxalsäure erhalten; nachdem es gereinigt und getrocknet worden war, wurde es mit der Hälfte seines Volums von elektrolytischem Sauerstoff gemischt. Ebenso wie bei den Versuchen mit dem Chlorknallgasgemisch haben wir bei feuchtem Apparat eine Ablenkung von ungefähr 0·5 mm konstatiert; war aber der Apparat gut getrocknet und gereinigt, so gab das Galvanometer keinen Ausschlag.



Die angewandte Spannung war immer 128 Volt. Statt die Explosion durch einen elektrischen Funken hervorzurufen, kann man sie auch dadurch veranlassen, dass man mit einem Bunsenbrenner ein Kapillarrohr erhitzt, welches an der Röhre *C* sitzt. Wir haben unter diesen Bedingungen mit verschiedenen Gemischen dieselben Resultate gewonnen wie mit dem Funken.

Schlussfolgerungen.

Wenn man mit dem Namen Ion ein elektrisiertes Teilchen bezeichnet, das im stande ist, Elektrizität zu transportieren, wie es bei der Elektrolyse der Lösungen stattfindet, so muss man schliessen, dass in den chemischen Gasreaktionen, wo keine Wasserdämpfe vorhanden sind, wie bei den Gemischen von Chlor und Wasserstoff, oder Kohlenoxyd und Sauerstoff, im Augenblicke der Reaktion sicher keine Ionen vorhanden sind.

Giebt es aber welche in dem explosiven Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff?

Man weiss seit langer Zeit, dass der Dampf, der aus einem Metallbehälter entweicht, sich positiv läd; der Dampf muss dabei feucht sein, denn Faraday hat beobachtet, dass bei überhitztem trockenen Dampfe keine Elektrizität auftrat.

Wir haben konstatiert:

1. Wenn der Apparat sich im Augenblicke der Explosion nach der freien Luft öffnet, so beobachtet man eine starke Abweichung des Galvanometers. In diesem Falle ist das Eintreten von Luft und Staub geeignet, die Kondensation von Wasserdampf zu begünstigen.

2. Wenn die Röhre *C* sich in den leeren Raum öffnet, d. h. wenn eine Ursache dafür vorhanden ist, dass der Kondensation des Wasserdampfes entgegengewirkt wird, so vermindert sich der Galvanometerausschlag.

3. Wenn man bei einer höheren Temperatur als 100° arbeitet, die geeignet ist, die Bildung von Tröpfchen zu verhindern, beobachtet man ebenfalls eine viel schwächere Wirkung am Galvanometer.

Zusammengefasst ergiebt sich, dass die Ursachen, die die Kondensation des Wassers begünstigen, auch den Durchgang der Elektrizität begünstigen und umgekehrt.

Also giebt es in den eigentlichen Gasreaktionen keine Ionen; das Wasser wirkt erst im Zustande flüssiger Tröpfchen, und dies wahrscheinlich infolge von Reibung an der Oberfläche der metallischen Elektroden; in diesem Falle ist die Erzeugung von Ionen möglich.

Die voranstehenden Versuche schliessen die Gegenwart von Ionen oder von elektrisierten materiellen Teilchen bei der Erscheinung der Leitfähigkeit der Flamme nicht aus, ebensowenig die der verdünnten Gase, wenn sie bestimmten Einflüssen, z. B. den Röntgen-, den Becquerelstrahlen oder den Kathodenstrahlen unterliegen. Alle diese Erscheinungen sind die Folge von besonderen Massnahmen bei der Benutzung von hochgespannter Elektrizität und hohen Temperaturen oder auch die Folge von Stoffen, die besondere Eigenschaften haben. Wie wir schon bei der Erscheinung der elektrischen Leitfähigkeit der Flamme gesehen haben, spielt die Temperatur der Elektroden eine bedeutende Rolle, und zweifellos deshalb haben wir bei der Explosion, die als eine Flamme von zu kurzer Dauer, als dass sie die Erwärmung der Elektroden bewirken könnte, angesehen werden muss, keine Leitfähigkeit beobachtet, wohlverstanden bei Gasgemischen, die kein Wasser bilden.

In den verschiedenen Fällen, von denen wir soeben gesprochen haben, ist die Entstehung von Ionen von ganz verschiedener Natur gegenüber derjenigen, die auf der Wirkung des Wassers oder eines anderen Lösungsmittels beruht; und man bezeichnet durch dasselbe Wort Ion Dinge, die wahrscheinlich nur eine Eigenschaft gemeinsam haben, nämlich diejenige des Elektrizitätstransportes.

Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode.

Von

Alfred Coehn und **Edgar Neumann**.

1. Die elektrolytische Entwickelung gasförmigen Wasserstoffs findet nur am platinierten Platin reversibel — dem Werte der Gaskette entsprechend — statt. An Kathoden aus anderen Metallen bedarf der Wasserstoff zu seiner gasförmigen Entwickelung eines höheren Druckes. Die Werte dieser „Überspannung" sind auf Veranlassung von Nernst durch Caspari[1]) gemessen worden. Bei der Mitteilung der Resultate[2]) wies Ostwald darauf hin, dass für den Wert der Überspannung die Oberflächenbeschaffenheit des Kathodenmaterials massgebend sein könne, indem an einer rauhen Oberfläche die Arbeit, welche zur Bildung eines Gasbläschens erforderlich sei, geringer wäre als an einer glatten Fläche. Diese Bemerkung findet eine besondere Stütze in der Thatsache, dass an Quecksilber die Überspannung einen ausnehmend hohen Wert hat (0·78 Volt).

Die Beantwortung der Frage erscheint von Wert, ob die Überspannung des Wasserstoffs an einem Metall der chemischen Individualität des Metalls eigentümlich ist, oder ob die Überspannung von der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit wesentlich beeinflusst wird.

2. Bevor sichtbare Bläschenbildung stattfindet, muss eine bestimmte Menge Wasserstoff an der Kathode entladen sein. Wenn nun auch zuzugeben ist, dass die Blasenbildung von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen wird, so ist doch kein Grund vorhanden, weshalb auch auf die Entladung der H-Ionen die Oberflächenbeschaffenheit von Einfluss sein soll. Man müsste also zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage nicht — wie Caspari das für seine Zwecke thut — den Punkt aufsuchen, an welchem das erste Wasserstoffbläschen sichtbar wird, sondern denjenigen Punkt, an welchem zuerst dauernder Stromdurchgang stattfindet, d. h. das Entladungspotential des Wasserstoffs. Die Resultate dieser mit Herrn Dannenberg ausgeführten Messungen sind unlängst ausführlich mitgeteilt worden[3]). Die Werte für den ersten Stromdurchgang liegen naturgemäss niedriger als die Werte für die erste Blasen-

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 89 (1899). [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6,** 37 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **38,** 609 (1901).



bildung. Es ergab sich aber auch hier ein besonders hoher Wert für das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberelektrode (0·44 Volt). Wenn man dieses Ergebnis nicht als völlig beweisend ansehen will, so spricht es doch sehr dafür, dass die Überspannung im wesentlichen von der Natur des Metalls, nicht von seiner Form abhängt.

3. Diese Wahrscheinlichkeit kann zur Gewissheit erhoben werden, wenn es gelingt, den Nachweis zu führen, dass das Quecksilber den hohen Wert für das Entladungspotential des Wasserstoffs unabhängig von seiner Oberflächenbeschaffenheit, also auch im festen Zustande zeigt. Als Lösung, welche sich bis zu der Temperatur abkühlen lässt, bei welcher Quecksilber im festen Zustande existiert, wurde alkoholische Salzsäure verwendet (20 ccm konzentrierte HCl in 200 ccm Alkohol). Die Lösung befand sich in einem weiten Probierglas, welches in ein Dewarsches Gefäss eingesenkt war, das mit fester Kohlensäure und Äther gefüllt werden konnte. Die Bestimmung des kathodischen Zersetzungspunktes wurde in der mehrfach beschriebenen Anordnung[1]) ausgeführt. Als Normalelektrode, gegen welche gemessen wurde, diente ein amalgamierter Zinkstab. Es wurde zuerst der Entladungspunkt für Wasserstoff in der genannten Lösung an Platin und an Quecksilber bei 18° bestimmt. Dann wurde bis auf — 85° gekühlt, wobei man sich durch Herausnehmen des Quecksilberröhrchens, dessen Meniskus die Kathode bildete, überzeugen konnte, dass das Metall erstarrt war. Wieder wurden nun die beiden Bestimmungen ausgeführt. Das Wesentliche war, zu entscheiden, ob die jetzt erhaltene Differenz der Punkte an Platin und Quecksilber ebensogross war wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Die erhaltenen Entladungspotentiale des Wasserstoffs gegen die Zinkelektrode waren:

	18°	— 85°
Pt-Kathode	0·745	0·430
Hg-Kathode	0·346	0·123
	0·399	0·307

Eine völlige Übereinstimmung der Differenzen können bei den Versuchsbedingungen nicht erwartet werden. Die Zahlen sind aber vollkommen ausreichend, um die aufgeworfene Frage dahin zu entscheiden, dass das Entladungspotential des Wasserstoffs an Metallen nicht wesentlich von zufälligen Eigenschaften, Form und Oberflächenbeschaffenheit, sondern von der chemischen Individualität der Substanz abhängt.

[1]) Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 681 (1901).

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Oktober 1901.

Über die temporäre Doppelbrechung des Lichtes in bewegten reibenden Flüssigkeiten[1].

Von

Ladislaus Natanson.

Die temporäre Doppelbrechung in einer durchsichtigen Substanz ist die, welche durch eine Deformation der Flüssigkeit bewirkt wird, und welche verschwindet, sobald die deformierende Thätigkeit aufhört. Sie wurde vor fast einem Jahrhundert in den festen Körpern entdeckt. Im Jahre 1873 wurde sie von E. Mach[2]) in plastischen Körpern und zu gleicher Zeit von Clerk Maxwell[3]) in gewissen Flüssigkeiten von grosser innerer Reibung beobachtet. Im Jahre 1881 widmete Kundt[4]) sich dem Studium der Doppelbrechung in Flüssigkeiten und machte wichtige Fortschritte. Dieser Physiker unterwarf die untersuchten Flüssigkeiten einer stets erneuerten Deformation und konnte auf diese Weise eine ebenfalls permanente Doppelbrechung in einer ziemlichen Anzahl von Flüssigkeiten nachweisen. In derselben Abhandlung hat Kundt, von gewissen von G. G. Stokes[5]) aufgestellten hydrodynamischen Sätzen ausgehend, die Theorie der von ihm benutzten experimentellen Methode zu entwickeln versucht. Das Verdienst, die ersten Messungen über die temporäre Doppelbrechung in Flüssigkeiten ausgeführt zu haben, gebührt G. de Metz[6]), der übrigens in seinen Versuchen das von Kundt benutzte Prinzip beibehalten hat. Dieselbe Methode wurde von K. Umlauf[7]), J. E. Almy[8]), Bruce V. Hill[9]) benutzt und hat es ihnen ermöglicht, relativ genaue Resultate zu erhalten, trotz der vielen mit dieser Art von Arbeit verbundenen Schwierigkeiten. Endlich sind in einer kürzlich erschienenen Abhandlung

---

[1]) Aus den Berichten der Akademie der Wissenschaften zu Krakau eingesandt vom Verfasser und übersetzt von C. Ernst.

[2]) Optisch-akustische Versuche. Prag. 1873.

[3]) Proc. Roy. Soc. Nr. 148 (1873); Scient. Papers **2**, 379 (1890).

[4]) Wied. Ann. **13**, 110 (1881).

[5]) Trans. Camb. Philos. Soc. 8 (1845); Math. and phys. Papers **1**, 102 (1880).

[6]) Wied. Ann. **35**, 497 (1888).

[7]) Wied. Ann. **55**, 304 (1892).

[8]) Phil. Mag. (5) **54**, 499 (1897).

[9]) Phil. Mag. (5) **58**, 485 (1899).

von R. Reiger[1]) sehr interessante Versuche über die temporäre Doppelbrechung in gewissen plastischen Körpern veröffentlicht. Die von Reiger angewandte Methode ist prinzipiell dieselbe, welche Mach und Maxwell benutzt haben, um das wirkliche Vorhandensein der in Frage kommenden Erscheinung nachzuweisen.

In der vorliegenden Mitteilung beabsichtigen wir, die Theorie der in Flüssigkeiten vorkommenden temporären Doppelbrechung zu diskutieren. Doch werden wir uns auf den Teil des Problems, den man mit Hilfe der Hydrodynamik allein zu lösen hoffen kann, beschränken. Wir werden nicht versuchen, auf die aus der Theorie der Optik abgeleiteten, zur Vervollständigung der Theorie dieser Erscheinungen nötigen Betrachtungen einzugehen.

§ 1. Infolge der Arbeiten, über welche wir einen kurzen Überblick gegeben haben, ist der von Stokes diskutierte und von Kundt experimentell verwirklichte Fall von grosser Wichtigkeit geworden. Deshalb wird auch dieser Fall unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen. Stellen wir uns einen um seine Axe drehbaren Cylinder vor. In einem genügend kleinen Abstand von dessen Oberfläche denken wir uns eine unbewegliche koaxiale cylindrische Wand. Der ringförmige Raum, der durch die Oberfläche des Cylinders und die Wand begrenzt ist, ist mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Wir werden mit a den inneren Radius, mit b den äusseren Radius des ringförmigen Zwischenraumes bezeichnen, mit r den von der Axe aus gemessenen Abstand eines beliebig gewählten Punktes m im Inneren der Flüssigkeit. Es sei q die Geschwindigkeit des Punktes m und h seine Winkelgeschwindigkeit. Wir nehmen an, dass die z-Axe in der Richtung der Drehungsaxe des Cylinders liegt. Die Axen x und y mögen irgendwie in einer zu Oz senkrechten Ebene liegen. Es sei Θ der Winkel zwischen r und Ox, und s die Rotationsgeschwindigkeit des Cylinders. Diese Rotation werde als gleichförmig angenommen. Die Bewegung, welche sie den Molekülen der Flüssigkeit mitteilt, wird offenbar in kreisförmigen Bahnen statthaben, deren Ebene senkrecht zur z-Axe ist. Wir nehmen an, dass die Geschwindigkeit q eines Moleküls lediglich von seinem Abstande r von der Axe abhängt:

$$q = q(r); \qquad q(b) = 0; \qquad q(a) = s. \tag{1}$$

Sie ist von der Zeit unabhängig, so dass die Bewegung gleichmässig genannt werden kann. Praktisch wird sich die wirkliche Bewegung einer Flüssigkeit dem idealen Fall nur annähern können. Wir begnügen uns, diesen hier zu diskutieren.

[1]) Physik. Zeitschr. 2, (No. 14) 213 (1901).

Nach dem, was oben gesagt wurde, haben wir:

$$h = \frac{q}{r} = \mp \frac{d\Theta}{dt}, \tag{2}$$

und:

$$\Theta = \mp ht,$$

wenn wir den Winkel Θ von dem Moment $t = 0$ an rechnen. Das Zeichen $\mp$ wurde eingeführt, um auszudrücken, dass die Bewegung des Cylinders und daher auch die der Moleküle der Flüssigkeit nach zwei entgegengesetzten Richtungen genommen werden kann in Beziehung auf die Koordinatenaxen.

In unserer Rechnung wird es zweckmässig sein, anzunehmen, dass die Flüssigkeit, um welche es sich handelt, nicht zusammendrückbar ist; ferner werden wir die Einwirkung äusserer Kräfte, wie z. B. der Schwerkraft, vernachlässigen. Übrigens spielen diese Hilfshypothesen bei unseren Erörterungen nur eine geringe Rolle.

§ 2. Die zur z-Axe parallele Komponente der Geschwindigkeit des Punktes m ist gleich Null. Die beiden anderen Komponenten haben die Werte:

$$u = \pm q \sin\Theta; \qquad v = \mp q \cos\Theta. \tag{1}$$

Das Doppelzeichen $\pm$ in diesen Gleichungen hat dieselbe Bedeutung, wie in den Gleichungen (2) und (3) des vorigen Paragraphen. Es ist klar, dass es überall, wo es vorkommt, in derselben Reihenfolge genommen werden muss.

Bezeichnen wir mit F irgend eine Funktion der Variablen r, Θ, so haben wir:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{\partial F}{\partial r} - \frac{y}{r^2}\frac{\partial F}{\partial \Theta}, \tag{2a}$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{\partial F}{\partial r} + \frac{x}{r^2}\frac{\partial F}{\partial \Theta}. \tag{2b}$$

Die Gleichungen (2) gestatten, in Verbindung mit den Gleichungen (1), den Wert der Komponenten der scheinbaren Deformationsgeschwindigkeit[1]) zu berechnen. Unter diesen Komponenten werden wir folgende betrachten:

$$e = \frac{\partial u}{\partial x} = \pm\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)\sin\Theta\cos\Theta, \tag{3}$$

$$f = \frac{\partial v}{\partial y} = \mp\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)\sin\Theta\cos\Theta, \tag{4}$$

$$c = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = \pm\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta). \tag{5}$$

---

[1]) Über die Berechtigung dieses Ausdruckes verweisen wir den Leser auf unsere frühere Abhandlung: „Über die Gesetze der inneren Reibung" (Bull. Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Febr. 1901; Diese Zeitschr. **38**, 690. 1901).

§ 3. In einer früheren Abhandlung (auf welche wir verweisen) haben wir die Definition dessen, was wir eine „wirkliche Deformation" nennen, gegeben. Es seien:

$$\varepsilon^*, \quad \varphi^*, \quad \psi^*, \quad \alpha^*, \quad \beta^*, \quad \gamma^* \tag{1}$$

die Komponenten dieser Deformation in Beziehung auf die Axen Ox, Oy, Oz. Wir werden dieselbe Deformation auf drei neue Axen, Ox_1, Oy_1, Oz_1, beziehen, die in folgender Weise gewählt sind: die Axe Ox_1 hat in jedem Moment die Richtung der Geschwindigkeit q, die Axe Oy_1 folgt der Richtung des Radius r, die Axe Oz_1 fällt mit der Drehungsaxe, d. h. mit Oz zusammen. Auf diese Axen bezogen, sind die Komponenten der wirklichen Deformation:

$$\varepsilon_q^*, \quad \varphi_r^*, \quad \psi_z^*, \quad \alpha_{rz}^*, \quad \beta_{zq}^*, \quad \gamma_{qr}^*. \tag{2}$$

Unter diesen Komponenten werden wir nur γ_{qr}^* in Betracht ziehen. Um den Wert derselben zu berechnen, dient die bekannte Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{qr}^* = {} & 2\,\varepsilon^* \cos(x_1 x)\cos(y_1 x) + 2\,\varphi^* \cos(x_1 y)\cos(y_1 y)\\ & + 2\,\psi^* \cos(x_1 z)\cos(y_1 z)\\ & + \alpha^* \{\cos(x_1 y)\cos(y_1 z) + \cos(y_1 y)\cos(x_1 z)\}\\ & + \beta^* \{\cos(x_1 z)\cos(y_1 x) + \cos(y_1 z)\cos(x_1 x)\}\\ & + \gamma^* \{\cos(x_1 x)\cos(y_1 y) + \cos(y_1 x)\cos(x_1 y)\}.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

In derselben setzen wir gemäss des stattgehabten Übereinkommens:

$$\cos(x_1 x) = \pm \sin\Theta; \quad \cos(y_1 x) = \cos\Theta; \quad \cos(z_1 x) = 0; \tag{4a}$$

$$\cos(x_1 y) = \mp \cos\Theta; \quad \cos(y_1 y) = \sin\Theta; \quad \cos(z_1 y) = 0; \tag{4b}$$

$$\cos(x_1 z) = 0; \quad \cos(y_1 z) = 0: \quad \cos(z_1 z) = 1, \tag{4c}$$

so dass Gleichung (3) die Gestalt:

$$\gamma_{qr}^* = \pm 2(\varepsilon^* - \varphi^*)\sin\Theta\cos\Theta \pm \gamma^*(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta) \tag{5}$$

annimmt.

§ 4. Die Komponenten der wirklichen Deformation können als Funktionen der Komponenten der Geschwindigkeit der scheinbaren Deformation ausgedrückt werden. Wir haben:

$$\varepsilon^* - {}^1/_3\,\Delta^* = k_{xx}\,\varepsilon^{-\frac{t}{T}} + \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}(e - {}^1/_3\,\bar{\omega}); \tag{1}$$

$$\varphi^* - {}^1/_3\,\Delta^* = k_{yy}\,\varepsilon^{-\frac{t}{T}} + \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}(f - {}^1/_3\,\bar{\omega}); \tag{2}$$

$$\gamma^* = k_{xy}\,\varepsilon^{-\frac{t}{T}} + \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\,\varepsilon^{\frac{t}{T}}\,c; \tag{3}$$

wenn wir mit k_{xx}, k_{yy}, k_{xy} drei Konstanten, mit ε die Basis der natürlichen Logarithmen, mit T die Zeitdauer der Relaxation, mit $\bar{\omega}$ die

Summe $e + f + g$, mit Δ^* die Summe $\varepsilon^* + \varphi^* + \psi^*$ bezeichnen. Diese Gleichungen lassen sich beweisen mit Hilfe von Überlegungen, die aus meiner früheren Mitteilung abzuleiten sind. Verglichen mit den Gleichungen:

$$p_{xx} - p_0 = -2n(\varepsilon^* - {}^1/_3 \Delta^*) - k\Delta^*, \tag{4}$$

$$p_{yy} - p_0 = -2n(\varphi^* - {}^1/_3 \Delta^*) - k\Delta^*, \tag{5}$$

$$p_{xy} = -n\gamma^*, \tag{6}$$

und:

$$p - p_0 = -k\Delta^*, \tag{7}$$

welche das verallgemeinerte Gesetz von Hooke ausdrücken (wie es in der citierten Abhandlung angegeben ist), führen sie direkt zu den Gleichungen (9) und (10) § 8 der früheren Abhandlung.

Vernachlässigen wir in den Gleichungen (1), (2), (3) die Glieder, welche k_{xx}, k_{yy} und k_{xy} enthalten, so finden wir, indem wir diese Gleichungen in der Gleichung (5) des vorigen Paragraphen in Betracht ziehen:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{qr}^* = \pm\, 2 \sin\Theta \cos\Theta\, \varepsilon^{-\frac{t}{T}} \int dt\, \varepsilon^{\frac{t}{T}} (e - f) \\ \pm (\sin^2\Theta - \cos^2\Theta)\, \varepsilon^{-\frac{t}{T}} \int dt\, \varepsilon^{\frac{t}{T}} c. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

§ 5. Mit Hilfe der Gleichungen (3), (4), (5) § 2 und (3) § 1 bringen wir die vorige Gleichung (8) auf folgende Form:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{qr}^* = \Big\{ (\sin^2\Theta - \cos^2\Theta)\, \varepsilon^{-\frac{t}{T}} \int dt\, \varepsilon^{\frac{t}{T}} (\sin^2 ht - \cos^2 ht) \\ \mp 4 \sin\Theta \cos\Theta\, \varepsilon^{-\frac{t}{T}} \int dt\, \varepsilon^{\frac{t}{T}} \sin ht \cos ht \Big\} \left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right) \end{aligned}\right\}. \tag{1}$$

Die Integrale, die in diese Gleichung hineinkommen, lassen sich leicht berechnen. Man findet schliesslich:

$$\gamma_{qr}^* = \frac{T}{1 + 4h^2T^2} \left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right). \tag{2}$$

Wir nehmen an, dass die Flüssigkeit von einem Lichtstrahl parallel zur Drehungsaxe durchstrahlt wird. Die hervorgerufene Doppelbrechung, auf die Längeneinheit bezogen, muss nach der Theorie von F. E. Neumann der Komponente γ_{qr}^* der wirklichen Deformation proportional sein. Also wird die optische beobachtete spezifische Wirkung in erster Linie von den kinematischen Bedingungen des Experiments, z. B. von der Drehgeschwindigkeit, von der Natur der Funktion $q(r)$ u. s. w. abhängen. In zweiter Linie wird sie sich mit der Dauer der Relaxationszeit für die fragliche Flüssigkeit ändern. Schliesslich hängt sie von einem rein optischen Koëffizienten ab; aber es wird schwer sein, wenn

nicht unmöglich, a priori irgendwelche positiven Schlüsse über die Natur und den genauen Wert dieses Koëffizienten zu ziehen. Selbst wenn man annähme, dass der Wert derselben für verschiedene Flüssigkeiten nicht ausserordentlich verschieden sei (gewisse besondere Fälle ausgenommen), so würde man zu dem Schlusse kommen, den schon Maxwell vorausgesehen hat, nämlich: die in verschiedenen Flüssigkeiten aber unter denselben kinematischen Bedingungen beobachtete Doppelbrechung hängt hauptsächlich von der Dauer T der Relaxationszeit der Flüssigkeit ab. Die innere Reibung einer Flüssigkeit hängt nicht allein von dieser Zeitdauer T ab, sie ist ebenso durch eine gänzlich verschiedene Konstante bestimmt, der momentanen Starrheit des Stoffes. Also nichts berechtigt uns anzunehmen, dass die temporäre Doppelbrechung einer Flüssigkeit nur von ihrer inneren Reibung abhängt [1]).

§ 6. Die Gleichung (2) des vorigen Paragraphen enthält das Glied

$$\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}, \tag{1}$$

welches schon von Kundt in der oben citierten Abhandlung behandelt wurde. Um dasselbe zu berechnen, nahm dieser Physiker seine Zuflucht zu Formeln von Stokes für den Fall von stationärer Bewegung, von welchem der optische Versuch die Verwirklichung ist. G. G. Stokes ging offenbar in seiner Analyse von den klassischen Gleichungen der Bewegung einer mit innerer Reibung ausgestatteten Flüssigkeit aus. In dem besonderen Fall, welcher uns jetzt beschäftigt, sieht man sofort, dass wir dem Gliede (1) in den allgemeineren Gleichungen, welche wir in unserer vorigen Mitteilung entwickelt haben, keinen anderen Wert zuschreiben können, als den von Stokes gefundenen, wenn wir annehmen, dass die Bewegung der Flüssigkeit sich mehr und mehr einer stationären nähert. Diese Voraussage lässt sich leicht beweisen. Wir setzen in der ersten Bewegungsgleichung § 10 der früheren Mitteilung $w = 0$, $X = 0$, $\bar{\omega} = 0$. Wir haben:

$$\left.\begin{aligned} \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\left(\frac{\partial C_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial C_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right) \\ + \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\int dt\, \varepsilon^{\frac{t}{T}}\, n\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

In dieser Gleichung nähern sich die Glieder:

[1]) Schwedoff, Journ. de Phys. (2) 8, 342 (1889); Rapports présentés au Congrès International de Physique réuni à Paris en 1900, 1, 479.

$$\frac{\partial u}{\partial t} \text{ und } \varepsilon^{-\frac{t}{T}}\left(\frac{\partial C_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial C_{yx}}{\partial y}+\frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right), \tag{3}$$

der Hypothese entsprechend, dem Werte Null. Demgemäss ergeben die oben (§ 2) aufgestellten Gleichungen:

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{q^2\cos\Theta}{r}. \tag{4}$$

Schliesslich hat das letzte Glied der rechten Seite der Gleichung (2a) den Wert:

$$\pm\mu\left(\frac{d^2q}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r^2}\right)\frac{\sin\Theta-hT\cos\Theta}{1+h^2T^2}. \tag{5}$$

Betrachten wir diese Resultate, so erkennen wir gemäss der Gleichung (2a), dass die Bewegung der Flüssigkeit, wenn sie sich wirklich dem Grenzfall der stationären Bewegung nähert, mehr und mehr genau die Gleichungen:

$$-\varrho\frac{q^2}{r}+\frac{\partial p}{\partial r}=0, \tag{6}$$

$$\frac{d^2q}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r^2}=0, \tag{7}$$

welche genau die Stokesschen sind, verifizieren muss. Integriert man, und zieht man die Gleichung (1) § 1 in Betracht, so lassen sich aus der Gleichung (7):

$$\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r}=-\frac{2sab^2}{r^2(b^2-a^2)}, \tag{8}$$

$$h=\frac{sa(b^2-r^2)}{r^2(b^2-a^2)} \tag{9}$$

ableiten.

§ 7. Es sei N die Anzahl der Umdrehungen, welche der Cylinder in der Zeiteinheit vollführt. Sei R ein optischer Koëffizient, Δ die auf die Längeneinheit bezogene Doppelbrechung. Wir setzen:

$$\frac{4\pi a^2b^2}{r^2(b^2-a^2)}=A; \quad \frac{16\pi^2a^4(b^2-r^2)^2}{r^4(b^2-a^2)^2}=B. \tag{1}$$

Benutzen wir die Beziehungen (8) und (9) des vorhergehenden Paragraphen, so ergiebt Gleichung (2) § 5 die definitive Gleichung:

$$\Delta=\frac{ANRT}{1+BN^2T^2}.$$

Nach dieser Gleichung würde die Grösse $\frac{\Delta}{N}$ keineswegs konstant sein, wie man manchmal angenommen hat; wächst N, so muss diese Grösse kleiner werden.

§ 8. Die zahlenmässigen Resultate aus der Abhandlung von Umlauf, die wir oben citiert haben, gehören vielleicht zu den exaktesten, die bisher über die temporäre Doppelbrechung von Flüssigkeiten veröffentlicht worden sind. Die Übereinstimmung dieser Resultate ist jedoch nicht für sämtliche untersuchte Substanzen dieselbe. Bei näherer Betrachtung sieht man ohne Mühe, dass die zuverlässigsten Zahlen bei der Untersuchung von Gummi tragacanthae erhalten worden sind. Diese Thatsache bestätigt, übrigens auch mit den nämlichen Worten, Umlauf (S. 311 des citierten Bandes der Annalen). Wir teilen hier die Resultate der entsprechenden Reihe von Versuchen mit. Wir haben sie vervollständigt durch die in der letzten Kolumne der folgenden Tabellen angeführten Zahlen. Um diese Kolumne zu berechnen, haben wir in dieser Reihe $T = 0{\cdot}0014$ Sek. gesetzt. Den Koëffizienten B haben wir nach der Formel (1) § 7 mit Hilfe der Angaben von Umlauf über die Dimensionen seines Apparates berechnet.

N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	$\frac{\Delta(1+BN^2T^2)}{N}$
26·0	74.10^{-4}	285.10^{-6}	309.10^{-6}
36·6	97	265	309
43·5	103	237	293
54·0	114	211	288
58·1	120	207	295
65·2	132	202	309

Nach diesen Ergebnissen stimmt das Verhalten der Ausdrücke $\frac{\Delta}{N}$ und $\frac{\Delta}{N}(1 + BN^2T^2)$ mit dem von uns vorausgesehenen vollständig überein. Es ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen die Temperatur der Flüssigkeit niemals völlig konstant war. Sie schwankte zwischen den Werten $13{\cdot}2^0$ und $15{\cdot}7^0$.

Es ist nicht ganz sicher, dass die von Umlauf für eine Anzahl anderer Flüssigkeiten gefundenen Resultate deren Benutzung in einer so misslichen Berechnung wie unsere rechtfertigen.

Wir führen hier eine Reihe von Versuchen über Kollodium an (S. 309 der citierten Abhandlung):

N	Δ	$\frac{\Delta}{N}$	$\frac{\Delta(1+BN^2T^2)}{N}$
25	320.10^{-4}	128.10^{-5}	$152{\cdot}4.10^{-5}$
31	356	118	152·6
35	387	111	152·5

Ebenfalls eine andere Reihe über dieselbe Substanz:

25	211.10^{-4}	844.10^{-6}	108.10^{-5}
32	232	725	106
35	261	746	116

Die beiden Versuchsreihen sind mit verschiedenen Apparaten ausgeführt worden. Der Koëffizient B ist deshalb nicht derselbe. Die Temperaturschwankungen betragen ungefähr zwei Grad um einen Mittelwert von 16°. Um die Zahlen der letzten Kolumne zu berechnen, haben wir $T = 0{\cdot}00219$ Sek. angenommen. Schon Umlauf selbst hat die beiden Reihen miteinander verglichen. Der Mittelwert der Zahlen der letzten Kolumne beträgt $152{\cdot}5.10^{-5}$ für die erste Tabelle und $110{\cdot}10^{-5}$ für die zweite. Das Verhältnis der beiden Mittelwerte ist also 1·387. Berechnen wir das Verhältnis der Werte, welche wir nach (1) § 7 in diese zwei Versuchsreihen für den Koëffizienten $\varDelta$ einsetzen müssten, so finden wir dasselbe gleich 1·561.

Die Resultate der Versuche von G. de Metz eignen sich noch weniger für diese Berechnungsweise. Wir teilen hier die einzige Versuchsreihe mit, die wir benutzen konnten. Sie bezieht sich auf Ricinusöl bei 25° (De Metz, l. c., S. 504). Zur Berechnung der Zahlen der letzten Kolumne haben wir $T = 0{\cdot}0013$ Sek. gesetzt.

N	$\varDelta$	$\frac{\varDelta}{N}$	$\frac{\varDelta(1+BN^2T^2)}{N}$
6·90	47.10^{-3}	68.10^{-4}	69.10^{-4}
8·10	52	64	65
8·33	53	64	64
8·57	55	64	65
8·82	57	65	65
11·77	78	66	68
12·00	79	65	67
13·04	83	64	66
13·64	82	60	62
20·00	108	54	58
20·83	113	54	58
30·77	150	49	57
35·71	175	49	60
38·46	181	47	59
41·66	194	47	61
55·55	249	45	69

Es wäre gewiss gewagt anzunehmen, dass die Werte der Relaxationszeit, die wir eben für einige Flüssigkeiten gefunden haben, der Wirklichkeit sehr nahe kommen. Die Grössenordnung jedoch, die wir ihnen zuzuschreiben veranlasst worden sind, scheint nicht eine unmögliche zu sein.

Nachtrag zu der Abhandlung:

Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.

Von

Otto Sackur.

In meiner Abhandlung: „Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten“[1]), hatte ich den Nachweis zu führen versucht, dass die von Abegg und Bose[2]) aufgestellte Gleichung für die zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten KA mit dem gleichen Zusatze eines gleichionigen Elektrolyten KA' entstehende Potentialdifferenz richtig, dagegen die Anwendung der für beliebig viele Elektrolyte beliebiger Konzentration gültige Plancksche Formel[3]) unstatthaft sei. Beide Gleichungen werden identisch, wenn die Konzentrationen von KA, c_1 und c_2, unendlich wenig verschieden sind; der Unterschied zeigt sich nach der Integration dadurch, dass von Abegg-Bose und mir die Konzentration des in beiden Lösungen gleichen Zusatzes γ vor derselben, von Planck nach derselben als konstant gesetzt wird.

Herr Prof. Planck war so liebenswürdig, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, dass die allerdings nahe liegende Annahme, dass die Konzentration dieses Zusatzes, γ, in der zwischen beiden Lösungen infolge Diffusion sich bildenden Grenzschicht denselben konstanten Wert behält, weder berechtigt, noch zulässig ist und zu einem Widerspruch der von mir (S. 134) aufgestellten Differentialgleichungen untereinander führt. Für $\frac{d\gamma}{dx}$ folgt nämlich aus c. $\frac{d\varphi}{dx} =$ konst. und dies steht im Widerspruch mit dem auf S. 133 abgeleiteten Werte für $\frac{d\varphi}{dx}$. Der physikalische Sinn dieser mathematischen Beziehung ist das interessante Ergebnis, dass die in beiden Lösungen in gleicher Konzentration vorhandenen Anionen A' sich selbst an der Diffusion beteiligen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 129 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 545 ff. (1899).

[3]) Wied. Ann. **40**, 561 ff.



Ist aber die Konzentration des Zusatzes in der Grenzschicht variabel, so ist, wie ich ausgeführt habe (loc. cit. S. 136), nicht c, sondern $c + \gamma$ eine lineare Funktion der Raumkoordinaten x. c und γ selbst sind dann im allgemeinen nicht lineare Funktionen, deren Formen sich aus den von mir loc. cit. aufgestellten Differentialgleichungen ergeben.

Für variables γ gehen dieselben über in:

$$1.\quad \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{\varepsilon}\cdot\frac{(u-v)\frac{dc}{dx} + (u-v')\frac{d\gamma}{dx}}{(u+v)c + (u+v')\gamma},$$

$$2.\quad RT\frac{d(c+\gamma)}{dx} + \varepsilon(c+\gamma)\frac{d\varphi}{dx} = A,$$

$$3.\quad RT\frac{dc}{dx} - \varepsilon c\frac{d\varphi}{dx} = B',$$

$$4.\quad RT\frac{d\gamma}{dx} - \varepsilon\gamma\frac{d\varphi}{dx} = B''.$$

Die Integrationskonstanten ergeben sich aus den Werten $c_1\, c_2$, $\gamma_1\, \gamma_2$, welche die Konzentrationen an den Enden der Grenzschicht, d. h. für $x = 0$ und $x = \delta$, annehmen. Durch Addition von 2., 3. und 4. ergiebt sich:

$$\frac{dc}{dx} + \frac{d\gamma}{dx} = \frac{A + B' + B''}{2RT},$$

und unter Berücksichtigung dieses Wertes aus 1. und 2.:

$$-\frac{(u-v)\frac{dc}{dx} + (u-v')\frac{d\gamma}{dx}}{(u+v)c + (u+v')\gamma} = \frac{A - B' - B''}{2RT(c+\gamma)}.$$

Wir erhalten zur Bestimmung von c und γ als Funktionen von x zwei simultane Differentialgleichungen, deren Integrale die Lösung der Aufgabe darstellen. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{A + B' + B''}{2RT} = a,$$

$$\frac{A - B' - B''}{2RT} = -b,$$

so erhalten wir:

$$5.\quad \frac{dc}{dx} + \frac{d\gamma}{dx} = a,$$

$$6.\quad (u-v)\frac{dc}{dx} + (u-v')\frac{d\gamma}{dx} = b\frac{(u+v)c + (u+v')\gamma}{c+\gamma}.$$

Die Integration von (5) ergiebt:

$$c + \gamma = ax + \text{konst.}$$

Für $x = 0$, ist konst. $= c_1 + \gamma_1$, also:

$$\gamma = ax + c_1 + \gamma_1 - c.$$

Setzt man diesen Wert und den aus (5) für $\frac{d\gamma}{dx}$ folgenden in (6) ein, so erhält man:

$$\frac{dc}{dx}(v' - v) + a(u - v') = b\,\frac{(u + v)c + (u + v')(ax + c_1 + \gamma_1 - c)}{ax + c_1 + \gamma_1}$$

Für $x' = x + \frac{c_1 + \gamma_1}{a}$ erhält man:

$$\frac{dc}{dx'}(v' - v) + a(u - v') = b\,\frac{(u + v)c + (u + v')(ax' - c)}{ax'},$$

eine homogene Differentialgleichung, die leicht zu integrieren ist.

Die Integration ergiebt:

$$c = C\left(x'^{-\frac{b}{a}} - \frac{xak}{a + b}\right) = C\left[\left(x + \frac{c_1 + \gamma_1}{a}\right)^{-\frac{b}{a}} - \left(x' + \frac{c_1 + \gamma_1}{a}\right)\frac{ka}{a + b}\right],$$

wenn $k = \frac{a(u - v') - b(u + v')}{v' - v}$, und die Integrationskonstante $C = \dfrac{c_1}{\left(\frac{c_1 + \gamma_1}{a}\right)^{-\frac{b}{a}} - \frac{(c_1 + \gamma_1)k}{a + b}}$ ist.

Es ist also c und somit auch γ eindeutig bestimmt durch die in den Konstanten enthaltenen Anfangsbedingungen $c_1, \gamma_1, c_2, \gamma_2$ und die Ionenbeweglichkeiten u, v, v'.

Die Gleichung gestattet uns auch zu bestimmen, unter welchen Umständen c und γ einzeln lineare Funktionen der Raumkoordinate x sind, nämlich wenn $-\frac{b}{a} = 0$ oder $= 1$ ist, d. h. wenn $-b = 0$ oder $= a$ ist (die Fälle b oder $a = \infty$ haben keinen physikalischen Sinn).

Ist $b = 0$, so ist $A = B' + B''$, und es folgt aus 2., 3. und 4.:

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0.$$

Die Potentialdifferenz verschwindet aber nur dann, wenn $c_1 = c_2$, $\gamma_1 = \gamma_2$ ist, d. h. die beiden sich berührenden Lösungen identisch sind.

Ist $-b = a$, dann ist $B' + B'' = 0$ und unter Berücksichtigung von 3., 4. und 1:

$$\frac{dc}{dx} + \frac{d\gamma}{dx} = -\frac{c + \gamma}{(u + v)c + (u + v')\gamma}\left[(u - v)\frac{dc}{dx} + (u - v')\frac{d\gamma}{dx}\right].$$

Da c und γ linear, d. h. $\frac{dc}{dx}$ und $\frac{d\gamma}{dx}$ konstant sein sollen, so muss:

$$\frac{c_1 + \gamma_1}{(u+v)\,c_1 + (u+v')\,\gamma_1} = \frac{c_2 + \gamma_2}{(u+v)\,c_2 + (u+v')\,\gamma_2}$$

sein. Diese Gleichung, die man übrigens unter Einführung dieser Bedingungen auch direkt aus 6. erhalten kann, kann nur bestehen, wenn entweder:

$$v = v'$$

oder:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} = \frac{c_2}{\gamma_2} \text{ ist.}$$

Es ergiebt sich also, dass bei der Berührung zweier Lösungen zweier gleichioniger Elektrolyte die Konzentrationen der verschiedenen Ionen in der sich bildenden Grenzschicht nach Eintritt eines stationären Zustandes nur dann einzeln lineare Funktionen der Raumkoordinate sind, wenn entweder deren Beweglichkeiten oder das Verhältnis der Konzentrationen in beiden Lösungen gleich sind. Ist aber, wie in den von mir untersuchten Fällen, $\gamma_1 = \gamma_2$ und $v = v'$, so wird die Konzentration des Zusatzes γ nicht, wie irrtümlich angenommen wurde, konstant, sondern eine Funktion von x sein, die sich nach der angegebenen Rechnungsweise explizit darstellen lässt. Bis zur Einstellung des stationären Zustandes werden also in unserem System die Anionen A' auch von Orten niederer zu Orten höherer Konzentration diffundieren.

In welcher Weise diese Diffusion vor sich geht, kann man aus den Differentialgleichungen 1. — 4. nicht ersehen, da diese nur den stationären Zustand beschreiben, der sich nach einiger Zeit einstellt. Um diese Frage zu entscheiden, müsste man auf die allgemeinen Bewegungsgleichungen zurückgehen [1]). Aus der Form der γ-Funktion lässt sich jedoch aussagen, dass der Mittelwert von γ in der Grenzschicht, also die Grösse $\frac{1}{S}\int_0^\delta \gamma\, dx$ im allgemeinen nicht gleich dem konstanten Werte von γ in den beiden Lösungen ist. Es muss also vor Eintritt des stationären Zustandes eine Diffusion auch ausserhalb der Grenzschicht stattgefunden haben, da Materie nicht verschwinden kann.

Eine solche Diffusion gegen das eigene Konzentrationsgefälle, wie sie auch schon von Abegg [2]) und Behn [3]) beschrieben worden ist, zeigt, dass die Ionen nicht allein dem Daltonschen Partialdruckgesetze gehorchen, und dass ihre Bewegungen nicht nur von osmotischen, sondern auch von elektrischen Kräften bedingt werden. Daher ist es wohl nicht immer gestattet, auch verdünnte Lösungen wie Gase zu behandeln und

[1]) Planck, Wied. Ann. **40**, 5. [2]) Diese Zeitschr. **11**, 257 (1893).
[3]) Wied. Ann. **62**, 54ff.

z. B. bei der exakten Berechnung der Potentialdifferenz an den Elektroden ohne weiteres die Konzentration und die Beweglichkeit der bei dem stromerzeugenden Prozesse nicht beteiligten Ionenarten unberücksichtigt zu lassen, wie es von mir (loc. cit. S. 137) und vorher wohl ganz allgemein geschehen ist.

Eine weitere Konsequenz der obigen Darlegungen ist die mir ebenfalls von Herrn Prof. Planck mitgeteilte Thatsache, dass eine Flüssigkeitskette von der Form:

$$\begin{array}{c|c|c|c} KA\,c_1 & KA\,c_2 & KA\,c_3 & KA\,c_1 \\ KA'\gamma & KA'\gamma & KA'\gamma & KA'\gamma \end{array}$$

eine endliche elektromotorische Kraft aufzeigen müsste, da ja die Konzentration des in allen vier Lösungen gleichen Zusatzes γ an den Berührungsstellen nicht konstant bleibt. Doch lässt sich leider dieses sehr interessante Experiment nicht mit der genügenden Exaktheit ausführen, da wir infolge der gegenseitigen Beeinflussung des Dissociationsgrades nicht im stande sind, drei Lösungen mit verschiedenen Ionenkonzentrationen c_1, c_2, c_3 und genau gleicher Ionenkonzentration γ herzustellen. Die theoretisch berechnete E. K. dieser Kette wäre sicherlich nicht gross gegenüber der durch die falsche Anordnung bedingte.

Nun hatte es sich jedoch gezeigt, dass sich die Abegg-Bosesche Gleichung in den von mir untersuchten Fällen der Erfahrung gut anschliesst. Sie ist daher für den Fall, dass die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen nicht viel voneinander differieren ($Cl' = 65{\cdot}9$, $NO_3' = 60{\cdot}8$), eine recht brauchbare Näherungsformel, die überdies im Gegensatz zu der exakten Planckschen Gleichung eine sehr bequeme Berechnung der gesuchten Potentialdifferenz gestattet. Es ist also zulässig, in einem solchen Falle die Konzentration des gleichen Zusatzes γ in der Grenzschicht näherungsweise konstant zu setzen, und man begeht dadurch keine grösseren Fehler als die, die man bei der von mir benutzten Methode der Beobachtung von Potentialdifferenzen — 0·2 bis — 0·3 Millivolt — leider nicht vermeiden kann.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Referate.

27. Über Hexahydrat des Jodmangan-Quecksilberdoppelsalzes von D. Dobrosserdow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (8) 742—744. 1900). Durch Eintragen von Quecksilberjodid bis zur Sättigung in eine konzentrierte Lösung von Manganjodid bei 100° und nachheriges Verdampfenlassen im Exsikkator erhielt Verfasser gelbliche prismatische Krystalle, deren analytische Zusammensetzung der Formel $MnS_2 . 2 MgJ_2 . 6 H_2O$ entspricht. *M. Herschkowitsch.*

---

28. Über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Metallchloride von W. Tisengold (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (9) 756—766. 1900). Verfasser stellte folgendes fest: Beim Eindampfen einer Natrium-, bezw. Kalium- oder Baryumchloridlösung mit etwas unterchloriger Säure erhält man einen alkoholisch reagierenden Rückstand. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema $MCl + HClO \rightleftarrows MOH + Cl$. Leitet man Kohlensäure in eine kochende Chlorbaryum- bezw. Chlorcalciumlösung, die gleichzeitig unterchlorige Säure enthält, so entstehen nebst den Chloraten geringe Mengen der entsprechenden Karbonate.

M. Herschkowitsch.

---

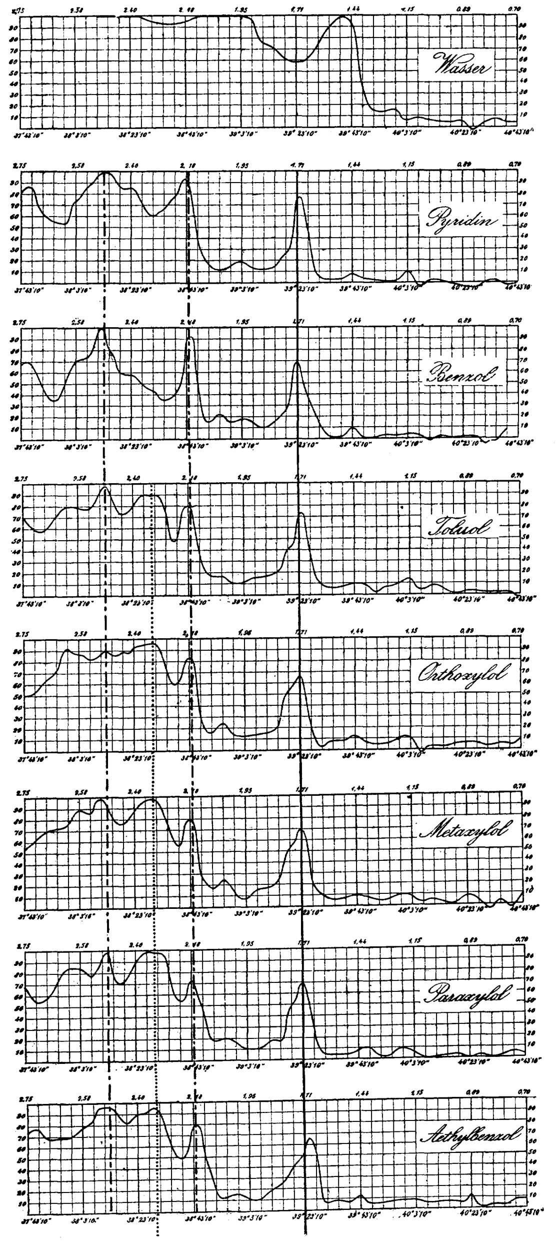
29. Über das Hydrat des Jodlithium-Quecksilbersalzes mit 9 Molen Wasser von D. Dobrosserdow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (9) 774—779. 1900). Durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in eine konzentrierte Jodlithiumlösung und Verdampfenlassen im Vakuum über Schwefelsäure erhielt Verf. weiche gelbliche Krystalle, die sehr hygroskopisch sind. Die Analyse entspricht der Formel $2 LiJ . HgJ_2 . 9 H_2O$. *M. Herschkowitsch.*

---

30. Elektrolyse einiger anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln von A. W. Speransky und E. G. Goldberg (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32,** (9) 797—804. 1900). Verfasser beabsichtigten zunächst eine Kontrolle des Faradayschen Gesetzes und schalteten zu diesem Zweck in ein und denselben Strom gleichzeitig zwei Lösungen von Silbernitrat in Wasser, bezw. in Pyridin. In allen Fällen wurde aus der Pyridinlösung etwas mehr Silber ausgeschieden als aus der wässerigen Lösung, im Mittel etwa 0·25 %. Diese Differenz ist auf die reduzierende Wirkung des Pyridins auf das Silbernitrat zurückzuführen. Durch die Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel lässt sich eine genaue Trennung des Silbers von Kupfer, bezw. von Blei auf elektrolytischem Wege durchführen, indem man die Silber-Kupfer-, bezw. Silber-Bleilegierung als Anode anwendet, da Kupfersalze in Pyridin unlöslich sind und Bleisalze zwar löslich, aber den Strom nicht leiten. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes von Silbernitrat in Pyridin gelöst ergab nach der Siedemethode 199—210 im Mittel aus mehreren Bestimmungen 207·5, woraus die Verfasser den Schluss ziehen, dass das

Silbernitrat in der Lösung nicht dissociiert, sondern polymerisiert ist, sie weisen aber gleichzeitig darauf hin, dass man dieser Molekulargewichtsbestimmung keinen Wert beimessen darf, da während des Siedens der Lösung eine energische Reaktion — Braunwerden der Lösung und Bildung eines Niederschlags auf den Glasperlen — vor sich geht.

M. Herschkowitsch.



---

31. Apparat zur selbstthätigen Regulierung der Verbrennung bei organischen Elementaranalysen von E. A. Hanike (Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **32,** (9) 819—825. 1900). Über die Zweckmässigkeit der genannten Vorrichtung lässt sich wegen deren subtilen und komplizierten Anordnung vorläufig noch nichts aussagen.

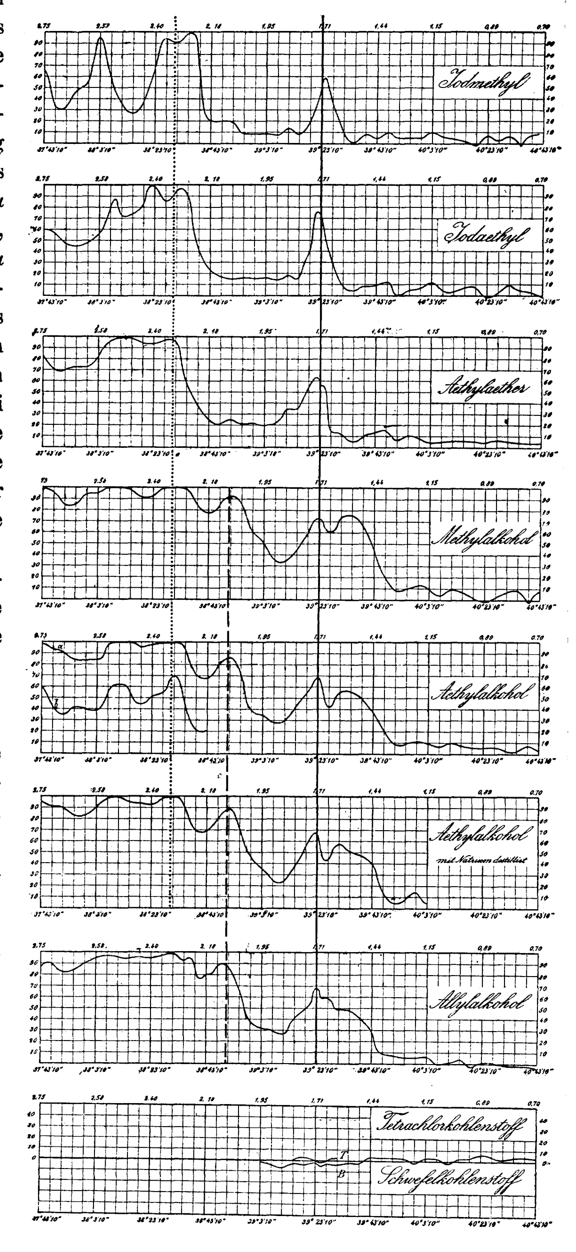
M. Herschkowitsch.

---

32. Absorptionsspektra von Flüssigkeiten im Ultrarot von L. Puccianti (Nuov. Cim. (4) **11,** 241—278. 1900). Mit ausserordentlichen experimentellen Hilfsmitteln, deren Beschreibung über den Rahmen eines Referats hinausgehen würde, hat Verf. bolometrisch die Absorption im Gebiet der Wellenlängen von 2·75—0·70 μ ($\mu = 10^{-3}$ mm) radiometrisch untersucht. Die Stoffe waren Wasser, Pyridin, Benzol, Toluol, die drei isomeren Xylole Äthylbenzol, Jodmethyl, Jodäthyl, Äthyläther, Methyl-, Äthyl- und Allylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff. Alle C und H gleichzeitig enthaltenden Stoffe zeigen eine starke und scharfe Absorptions-

bande bei 1·71 μ, die nur bei H_2O, CCl_4 und CS_2 fehlt. Die drei Alkohole zeigen ausserdem einander auch im übrigen sehr ähnliche Kurven, die eine Verbreiterung der 1·71 μ-Absortpion nach den kürzeren Wellen (1·6 bis 1·5 μ) gemeinsam haben; diese Absorption ist um so intensiver, je niedriger der Kohlenstoffgehalt, und ist auffällig stark beim Wasser, so dass man die Bande ca. 1·55 μ dem OH zuschreiben wird, während die Absorption 1·71 μ der Kombination CH zuzugehören scheint; ein zweites Absorptionsmaximum, von dem das gleiche gilt, zeigen die Alkohole und Wasser bei ca. 2·05 μ. Weitere grosse Analogien zeigen sämtliche Verbindungen ringförmiger Konstitution, und andere Konstitutionsähnlichkeiten bedingen ebenfalls Absorptionsübereinstimmungen, wie die beigegebenen Diagramme leicht erkennen lassen.

R. Abegg.



33. Über die innere Reibung isolierender Flüssigkeiten in konstantem elektrischen Felde von G. Pacher und L. Finazzi (Nuov. Cim. (4) **11**, 290—294. 1900). Durch den engen Zwischenraum zwischen einer äusseren, mit Stanniol belegten Röhre und einer inneren, mit Quecksilber gefüllten werden Flüssigkeiten durchgetrieben, während einmal Quecksilber und Stanniol elektrostatisch geladen, ein anderes Mal ungeladen waren. Es wurde keine Spur eines Ladungseinflusses bei H_2O, $C_2H_5OH_1$, Äther, C_6H_6, CS_2 konstatiert und damit die Versuche von W. König im Gegensatz zu Quincke und zu Buff bestätigt gefunden.

R. Abegg.

34. Über Wechselwirkung und Gleichgewicht trigonaler Polsysteme, ein Beitrag zur Theorie der Krystallstruktur von E. Riecke (Ann. d. Physik (4) **3,** 545—577. 1900). Auf Grund der Vorstellung, dass die ponderabelen Moleküle einer krystallinischen Substanz mit „trigonalen Polsystemen" verbunden sind, wie man sie erhält, wenn man die Ecken eines regulären Sechsecks abwechselnd mit positiven und negativen elektrischen Polen gleicher Stärke besetzt, behandelt Verf. die Gleichgewichtsverhältnisse der einen Krystall bildenden begrenzten Molekülsysteme, berechnet insbesondere die in den Grenzflächen wirksamen Kräfte. Ein Auszug aus den mathematischen Entwickelungen lässt sich nicht gut geben.

Wiedeburg.

---

35. Zur Theorie der Lösungen von G. Jaumann (Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien, math.-naturw. Klasse **109,** IIa, 512—553, 1900; Ann. d. Physik (4) **3,** 578—617. 1900). Es ist eine eigenartige Anschauungsweise, die der durch originelle, freilich nicht immer mit Beifall aufgenommene Gedanken bekannte Autor hier wiederum entwickelt. Als ihr Ziel bezeichnet er gleich eingangs selbst: Die Theorie der Lösungen von der Arrheniusschen Ionenhypothese unabhängig zu machen und sie hingegen an die Faraday-Maxwellsche Theorie anzuschliessen. Unter vollständigem Verzicht auf molekularkinetische Vorstellungen sucht er eine ganz allgemeine, rein formale Darstellung für die Ursachen elektrischer Strömung zu gewinnen: Es wird unterschieden zwischen dem „elektrischen Vektor X, Y, Z", der die Ohmsche Gleichung erfüllt: $kX = J_x$, — wo k die Leitfähigkeit, J_x die Stromkomponente — und der „elektrischen Kraft" X^1, Y^1, Z^1, die nur in homogenen Medien mit jenem Vektor zusammenfällt. Um nun für den Vektor X, Y, Z und damit für die elektromotorische Kraft der Strömung allgemeine Gesetzmässigkeiten angeben zu können, werden diejenigen Zonen ins Auge gefasst, in denen zwei irgendwie verschiedene Schichten des Leiters an einander und an den umgebenden Isolator grenzen. In diesen Gebieten ändern sich die Eigenschaften des Mediums in verschiedener Weise in zwei zu einander senkrechten Richtungen, nämlich von einer Leiterschicht zur anderen und von den Leitern zum Isolator. Mit Rücksicht hierauf wird nach näherer Überlegung die gesuchte Gesetzmässigkeit derart formuliert, dass die mit der Leitfähigkeit k multiplizierte „Wirbelstärke" des elektrischen Vektors proportional gesetzt wird dem „Kreuzgefälle" zweier irgendwie massgebender Eigenschaften a und b der Kombination:

$$k\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) = C\left(\frac{\partial a}{\partial z}\frac{\partial b}{\partial y} - \frac{\partial a}{\partial y}\frac{\partial b}{\partial z}\right)$$

u. s. w., wo der Faktor C nur von dem gewählten Masssystem abhängt.

Nach diesem allgemeinen Schema wird speziell der Fall inhomogener, sehr verdünnter elektrolytischer Lösungen behandelt, d. h. hier werden die Grössen a und b so gewählt, dass sich die bekannte Formel für die elektromotorische Kraft ergiebt:

$$E = BT\frac{u - v}{u + v}\log_e\frac{\eta_{0\cdot 2}}{\eta_{0\cdot 1}},$$

wo B eine universelle Konstante und $\eta_{0\cdot 1}$, $\eta_{0\cdot 2}$ die Konzentration des Elektrolyten in den beiden Leiterschichten. Die in der üblichen Theorie als Wanderungsgeschwindigkeiten bekannten Grössen u und v treten hier nur auf als charakteristische Konstanten der „Säure und Basis" des durch streng additive Eigenschaften ausgezeichneten Elektrolyten, und das Minuszeichen in der Formel rührt

nicht her von irgend welchem Vorzeichenunterschied dieser Eigenschaften (wie bei der Vorstellung von entgegengesetzten elektrischen Ladungen der Ionen), sondern von der Berücksichtigung ihres Kreuzgefälles.

Des weiteren behandelt Verf. die Diffusion von Elektrolyten gleichfalls nach neuen möglichst allgemeinen Gesichtspunkten. Dabei deutet er eine noch weiter auszuführende und zu prüfende Theorie an, nach der „die Elektrolyse ganz allgemein in nichts anderem besteht, als in dem Auftreten von Sauerstoff an der Anode und dem gleichzeitigen Verschwinden der gleichen Menge Sauerstoff an der Kathode,“ so dass die Zerlegung des Elektrolyten in das Anion und Kation eine sekundär, rein chemische Reaktion des Sauerstoffs ist.

Auch die ferner noch entwickelten Anschauungen über den osmotischen Druck weichen von den sonst üblichen wesentlich ab: Verf. sieht im Gasdruck nur eine Teilerscheinung der Spannung K ebener Oberflächen, setzt entsprechend die osmotische Druckdifferenz gleich der algebraischen Summe der drei (Laplaceschen) Konstanten K der zwei Flüssigkeitsoberflächen und der semipermeablen Grenzfläche und sucht daraus die van't Hoffschen Gesetze des osmotischen Druckes herzuleiten.

Die Arrheniussche Vorstellung von der elektrolytischen Dissociation passt nach alledem natürlich nicht in den Rahmen von Jaumanns Anschauungsweise, wenn ihr auch das Prädikat einer freien und kühnen Idee zugebilligt wird. Verf. ersetzt sie durch Bezugnahme auf schon früher (**11**, 138) von ihm entwickelte Anschauungen, wonach rein chemische Vorgänge das Gasvolum nicht ändern, und die Abweichungen von diesem Gesetz sich durch Dimerisierung, bezw. Monomerisierung des betreffenden Stoffes erklären. So sieht er denn die Elektrolyte in verdünnter Lösung an als „monomere Verbindungen zweier Bestandteile, von denen der eine oxydierbar, der andere reduzierbar ist,“ während in konzentrierter Lösung ein Bruchteil dimerisiert ist.

Wiedeburg.

---

36. Über den Schmelzpunkt des Goldes von L. Holborn und A. Day (Ann. d. Physik (4) 4, 99—103. 1901). In früheren Versuchen (**35**, 490) war der Schmelzpunkt des Goldes nur dadurch bestimmt worden, dass ein kurzes Stück Golddraht in die Lötstelle eines Thermoelements eingefügt und die Thermokraft im Augenblick seines Durchschmelzens beobachtet wurde. Nachträglich ist er jetzt wie bei den anderen Metallen auch durch Schmelzen, bezw. Erstarrenlassen einer grösseren Metallmenge (450 g *Au*) im Graphit- oder Porzellantiegel aus der Beobachtung des Temperaturverlaufs ermittelt worden. Er ergab sich im Mittel zu 1063·5° unabhängig von einer Sauerstoffaufnahme seitens des schmelzenden Metalls, übrigens in vollkommener Übereinstimmung mit dem nach der Drahtmethode gefundenen Wert (1064·0° früher, 1063·9° jetzt); letztere Methode wird man also bei der Aichung von Thermoelementen ihres viel geringeren Goldbedarfs wegen vorziehen dürfen.

Wiedeburg.

---

37. Berechnung der Leitfähigkeit durchströmter Gase in der positiven Lichtsäule von J. Stark (Ann. d. Physik (4) 4, 215—224. 1901). Die elektrische Leitfähigkeit eines durchströmten Gases lässt sich — wenn auch nicht allgemein, wie Verf. früher hervorgehoben hat (**36**, 100) — so doch immerhin für den Bereich der ungeschichteten positiven Lichtsäule berechnen aus der Spannungs-

differenz e zweier Querschnitte q im Abstand l und aus der Stromstärke i: es ist ja $\lambda = il/qe$. Zu solcher Berechnung hat Verf. das durch die Versuche von Herz gegebene Zahlenmaterial verwendet. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stromdichte j bei konstantem Druck lässt sich (im Druckgebiet von 1—7 mm Hg) darstellen durch: $\lambda = \frac{j}{a - bj}$, wo a und b Konstanten; die Abweichungen, die sich zeigen, wenn die Änderung der Stromdichte durch eine solche des Querschnitts bei konstanter Stromstärke erzeugt wird, erklärt Verf. aus der bei kleinem Querschnitt verhältnismässig grösseren Energieabgabe an die Gefässwand. Die Konstanten a und b obiger Formel sind ihrerseits Funktionen des Druckes p, und zwar kann mit grosser Annäherung $a = \alpha p$, $b = \beta - \frac{\gamma}{p}$ gesetzt werden: Die Leitfähigkeit nimmt mit abnehmendem Druck stark zu, wie nach der Ionentheorie vorauszusehen. Ein Vergleich der Leitfähigkeit verschiedener Gase ist durch die folgenden Zahlen gegeben, die sich auf 1 Milliamp. Stromdichte, 4 mm Druck und 2 qcm Querschnitt beziehen; es ist unter diesen Umständen:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{für Stickstoff} & \lambda = 11{\cdot}28.10^{-6} \\ \text{„ Wasserstoff} & \lambda = 17{\cdot}29.10^{-6}\end{array}\right\} (\text{Ohm cm})^{-1}.$$

Wiedeburg.

---

38. Über die Absorption des Lichtes in Farbgläsern von R. Zsigmondy (Ann. d. Physik (4) **4**, 60—71. 1901). Im Laboratorium des Jenaer Glaswerkes wurden Gläser verschiedener Zusammensetzung mit bestimmten Mengen farbender Metalloxyde (von *Cr*, *Cu*, *Co*, *Ni Mn*, *Fe*, *U*) versetzt, auf ihre Absorption im optischen Spektrum mit dem Glanschen Spektralphotometer untersucht und aus den Messungen die auf einen Gehalt von 1 mg Farboxyd im ccm bezogenen Extinktionskoëffizienten als vergleichbare Grössen berechnet. Die zum grossen Teil graphisch wiedergegebenen Resultate zeigen, wie in vielen Fällen der Farbstoff ziemlich unabhängig von der Zusammensetzung des Glases das Absorptionsspektrum bedingt, während dann wieder namentlich bei *Fe* und *Mn* die Färbung wechselnd und unbestimmt ist, weil gleiches von der Oxydationsstufe gilt, die der Farbzusatz in der Glasschmelze annimmt. Die färbende Kraft der verschiedenen Oxyde ist sehr verschieden, die des Kobaltoxyds am grössten, des Eisenoxyds am geringsten.

Wiedeburg.

---

39. Über das Verhalten flüssiger Dielektrika beim Durchgang eines elektrischen Stromes von E. von Schweidler (Ann. d. Physik (4) **4**, 307—315. 1901). Bemerkung dazu von E. Warburg (ebd. 648), 2. Mitteilung von E. von Schweidler (ebd. **5**, 483—486. 1901). Käufliches rektifiziertes Toluol befand sich zwischen zwei Metallplatten von 1 oder 3 mm Abstand; mit empfindlichem Galvanometer wurde die Stärke des von bestimmter, bis 300 Volt variierter Spannung gelieferten Stromes gemessen. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich kurz angeben als: eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit infolge des Stromdurchganges („Ermüdung"), Wiederanwachsen der Leitfähigkeit nach Unterbrechen des Stromes („Erholung"), starkes Anwachsen bei Umkehr der Stromrichtung, alles um so ausgeprägter, je grösser die angewendete elektromotorische Kraft, Fehlen einer Proportionalität zwischen konstant gewordener Stromstärke und elektromotorischer Kraft, endlich Fehlen einer messbaren Gegenkraft durch Polarisation. Die Analogie, die danach im allgemeinen zwischen diesen Erscheinungen und den

entsprechenden an ionisierten Gasen beobachteten besteht, fand sich auch insofern bestätigt, als der Potentialgradient im durchströmten Dielektrikum sich an den Elektroden erhöht, in der Mitte erniedrigt zeigte, so dass also an der Anode freie negative, an der Kathode positive Ladungen anzunehmen sind.

In seiner Bemerkung dazu weist Warburg darauf hin, dass er ähnliche Erscheinungen früher an anderen schwach leitenden Flüssigkeiten beobachtet und auf elektrolytische Beimengungen zurückgeführt habe (vgl. **17,** 383); durch „elektrische Reinigung" von diesen befreit, befolgen die Stoffe das Ohmsche Gesetz, wie kürzlich M. Reich (Berl. Inaug.-Diss. 1900) gezeigt hat

Schweidler hat dann auch an Bezol und Petroleum qualitativ gleiche Resultate erhalten; die Leitfähigkeit schien wesentlich durch einen geringen Wassergehalt bedingt zu sein. Der Warburgschen Erklärung stimmt er zu. Die beobachteten Leitfähigkeiten schwanken zwischen 10^{-13} und 10^{-16} in reziproken Ohm pro cm. *Wiedeburg.*

---

40. Über die Molekularwärmen zusammengesetzter Körper und das Gesetz Neumann-Joule-Kopp von E. van Aubel (Ann. d. Physik (4) **4,** 420—421. 1901; auch Journ. de Physique (3) **10,** 36—37. 1901). Im Gegensatz zu einem von St. Meyer (**35,** 486) aufgestellten Gesetz ist bei den unter Volumkontraktion sich bildenden Stoffen $AgBr$ und KJ die Molekularwärme grösser als die Summe der Atomwärmen und bei Hg_2J_2 und HgJ_2 mit Volumdilatation die Molekularwärme kleiner als jene Summe. Der erstere Fall trifft auch bei Eisen-Antimonlegierungen zu, während sonst für die spezifische Wärme der Legierungen meist die einfache Mischungsregel gilt. *Wiedeburg.*

---

41. Über das Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers von F. Paschen (Ann. d. Physik (4) **4,** 277—298. 1901). Nachdem durch verschiedene neuere Versuchsreihen die Gültigkeit des von W. Wien aufgestellten Gesetzes für die Energieverteilung im Spektrum des absolut schwarzen Körpers mindestens zweifelhaft geworden war, sind mehrfach formale Abänderungen dieses Gesetzes vorgeschlagen worden (vgl. Lummer und Jahnke **35,** 500). Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche von Paschen sprechen nun für die Gültigkeit der neuerdings von Planck aufgestellten Formel für die Energie J als Funktion der Wellenlänge λ und absoluten Temperatur T:

$$J = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1},$$

wo c_1 und c_2 Konstanten.

Die Abweichungen dieser gegenüber der Wienschen Formel, bei der der Subtrahendus 1 im Nenner fehlt, treten erst bei grösseren Werten des Produkts λT auf, also bei hohen Temperaturen und langen Wellen. *Wiedeburg.*

---

42. Über Ionisierung durchströmter Gase und die unipolare Entladung an glühenden Körpern von J. Stark (Ann. d. Physik (4) **4,** 402—415. 1901). Es wird der Fall behandelt, wo durch die auf ein Gas wirkende elektromotorische Kraft direkt oder indirekt Ionisation geschaffen wird, die nun eine elektrische Strömung ermöglicht („selbständige" Strömung im Gegensatz zu dem Fall, wo die

Ionisation durch äussere nicht elektrische Einflüsse, wie Röntgenstrahlen u. a. bedingt ist). Als eine Ionisierungsursache ist hier, wie schon verschiedentlich hervorgehoben, auch der Stoss bewegter Teilchen gegen ein neutrales anzusehen. Aus diesen Anschauungen erklärt sich das Bestehen eines zur Unterhaltung der Strömung mindestens nötigen Grenzwertes der elektromotorischen Kraft, ferner die Erscheinung des Entladungsverzuges; die Wiedervereinigung der Ionen (Molisierung) bedingt das Stationärwerden der Strömung. Aus der verschiedenen Geschwindigkeit der (durch ihren Stoss bei der Ionisierung mitwirkenden) positiven und negativen Teilchen erklärt sich ferner die verschiedene Bedeutung der Kathode und Anode für den Strömungsvorgang (unipolare Ionisierung). Schliesslich wird noch die räumliche Verschiebung der Ionisierung und der Feldstärke gegen einander besprochen, die ebenfalls aus der kinetischen Grundanschauung folgt, und der Einfluss der Temperatur, mit deren Steigen der Ionisierungsgrenzwert der Feldstärke sinken muss; aus der grösseren Geschwindigkeit der negativen Teilchen erklärt sich auch unmittelbar, warum an glühenden Körpern die Entladespannung für negative Elektrizität beträchtlich kleiner ist als für positive.

Wiedeburg.

---

43. Über die Unregelmässigkeiten Westonscher Kadmiumelemente mit 14·3 %igem Amalgam in der Nähe von 0° von W. Jäger (Ann. d. Physik (4) **4,** 123—136. 1901). Aus Anlass der Angriffe Cohens gegen die Brauchbarkeit des Westonschen Kadmiumelements als Normalelement (**34,** 621, **35,** 489) und mit Rücksicht auf die Versuche von Barnes (**36,** 634) teilt Verf. die Ergebnisse von Messungen mit, durch die er schon 1896 die thermische Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft des Kadmiumelements mit 14·3 %igem Amalgam klarzustellen suchte. Danach lassen sich die den verschiedenen Temperaturen unterhalb + 10° entsprechenden Werte der elektromotorischen Kraft dieses Elements nicht wie beim Clarkelement in eine (geknickte und gespaltene) Kurve einordnen, sondern liegen bei verschiedenen sonst gleichen Elementen mehr oder weniger unregelmässig, indem augenscheinlich auch die Art und Weise der voraufgegangenen Temperaturänderungen den jeweiligen Wert beeinflusst. Die beim Clarkelement zulässige Erklärung für die Möglichkeit verschiedener Werte der elektromotorischen Kraft bei bestimmter Temperatur: Umwandlung des Sulfats, erscheint also hier nicht zulässig. Im Gegensatz zu diesen, auch nicht einmal bei allen untersuchten Elementen merkbaren, Unregelmässigkeiten unterhalb + 10° — deren Erklärung von Cohen neuerdings in einer Umwandlung des Amalgams gesucht wird — war das Verhalten aller Elemente oberhalb + 10° durchaus regelmässig und in Übereinstimmung mit der von Jäger und Wachsmuth (**22,** 633) aufgestellten Formel für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur. Bei Präzisionsmessungen sollten also Kadmiumelemente mit 14·3 %igem Amalgam nur nicht unterhalb + 10° gebraucht werden. *Wiedeburg.*

---

44. Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Westonsche Kadmiumelement von W. Jäger und St. Lindeck (Zeitschr. f. Instr.-Kunde **21,** 33—49 u. 65—80. 1901; Ann. d. Physik (4) **5,** 1—50. 1901). Wie schon früher (vgl. Jäger und Kahle **27,** 673) sind auch im Laufe der letzten Jahre wieder in der physikalisch-technischen Reichsanstalt grössere Messungs-

reihen unternommen worden, um Material zu beschaffen für die Beurteilung der Brauchbarkeit der Clark- und Westonelemente als Normalelemente. Wiederholt wurde eine grössere Anzahl solcher (von etwas verschiedener Herstellungsweise) bei verschiedenen Temperaturen bezüglich ihrer elektromotorischen Kraft sorgfältigst miteinander verglichen. Mit Rücksicht auf die an Westonelementen mit dem früher üblichen 14·3 %igen Amalgam in der Nähe von 0° beobachteten Unregelmässigkeiten wurde für die neu hergestellten Elemente Kadmiumamalgam von 13 % (teilweise 12 %) *Cd* benutzt. Die Ergebnisse sind im wesentlichen folgende:

Das Verhältnis der elektromotorischen Kraft des Clarkelements zu der des Kadmiumelements mit gesättigter Lösung ergab sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert (vgl. **27**, 673), ebenso fanden sich die früher aufgestellten Temperaturformeln für das Clarkelement und das Kadmiumelement mit 14·3 % Amalgam vollkommen bestätigt. Selbst solche Exemplare des letzteren Elements, die in der Nähe von 0° besonders stark vom Normalwert abweichen (vgl. vorstehendes Referat), sind von etwa + 10° ab als Normalelement brauchbar. Kadmiumelemente mit 13 % und 12 % Amalgam zeigen auch bei 0° keine irgendwie in Betracht kommende Unregelmässigkeiten. Damit ist also ein neuer ausführlicher Beweis für die Zuverlässigkeit der für die Messpraxis so ausserordentlich wichtigen Normalelemente geliefert. *Wiedeburg.*

---

45. Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum von M. Planck (Ann. d. Physik (4) **4**, 553—563. 1901). In Abänderung einer früher von ihm aufgestellten elektromagnetischen Strahlungstheorie und unter hypothetischer Anwendung von Sätzen der Wahrscheinlichkeitslehre leitet Verf. ein neues Gesetz für die Energieverteilung im Spektrum eines vollkommen schwarzen Körpers ab; danach ist die Energiestrahlung E als Funktion von Wellenlänge λ und absoluter Temperatur ϑ gegeben durch die Formel:

$$E = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda\vartheta}} - 1},$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit im Äther, h und k zwei universelle Konstanten. Vom früher angenommenen Wienschen Gesetz unterscheidet sich dieses durch den Subtrahendus 1 im Nenner. Es hat seit seiner ersten Veröffentlichung bereits gute Bestätigung gefunden.

Aus den vorliegenden Messungen berechnen sich die Werte der Konstanten zu:

$h = 6{\cdot}55 . 10^{-27}$ erg.sek. $\qquad k = 1{\cdot}346 . 10^{-16}$ erg/grad.

Wiedeburg.

---

46. Über die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität von M. Planck (Ann. d. Physik (4) **4**, 564—566. 1901). Durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitstheorie ist seinerzeit von Boltzmann ein Ausdruck für die „kinetische“ Entropie eines Gases hergeleitet worden, ebenso neuerdings von Planck ein ganz analoger für die „Strahlungsentropie“ (vgl. vorstehendes Referat). Aus einer hypothetischen Kombination beider Ausdrücke berechnet sich das Verhältnis der Masse eines wirklichen Atoms zur Masse eines g-Atoms zu:

$$\omega = 1{\cdot}62 . 10^{-24}.$$

Daraus folgt weiter die Loschmidtsche Konstante, d. h. die Anzahl Gasmoleküle in 1 ccm bei 0° und 1 Atm. Druck zu:

$$\mathfrak{N} = 2{\cdot}76 . 10^{19},$$

und die elektrische Ladung eines positiven einwertigen Ions (Elektrons) zu

$$e = 4{\cdot}69 . 10^{-10} \text{ c. g. s. elstat.}$$

Vor den sonst schon berechneten, angenäherten Werten dieser Grössen beanspruchen die hier gegebenen den Vorzug absoluter Gültigkeit, vorausgesetzt, dass die Theorie überhaupt gültig ist. *Wiedeburg.*

---

47. **Zur Lichtdurchlässigkeit des Wasserstoffs** von V. Schumann (Ann. d. Physik (4) **4**, 642—645. 1901). Mittels seines Vakuumspektrographen konnte Verf. zeigen, dass reiner Wasserstoff für das äusserste Gebiet ultravioletter Strahlung vollständig lichtdurchlässig ist. Kleine Verunreinigungen rufen allerdings sehr leicht Absorption hervor. *Wiedeburg.*

---

48. **Folgerungen aus den Kapillaritätserscheinungen** von A. Einstein (Ann. d. Physik (4) **4**, 513—523. 1901). Die nicht durchweg klaren und einwandfreien Herleitungen sind teils thermodynamischer Natur, teils enthalten sie molekulartheoretische Hypothesen (um für die Änderung der Energie einer Flüssigkeit infolge Änderung von Volum und Oberfläche bei konstanter Temperatur einen Ausdruck zu gewinnen). Die Ergebnisse, zu denen sie führen, lassen sich folgendermassen übersichtlich formulieren:

Ist die Oberflächenspannung γ eine lineare Funktion der absoluten Temperatur T, also $\gamma - T\frac{\partial\gamma}{\partial T} (= \gamma_0)$ eine Konstante, bezeichnet ferner v das Molekularvolum, D^1_m die „innere" molekulare Verdampfungswärme, α den thermischen Ausdehnungs-, k den isothermen Kompressionskoëffizienten, so sollen gewisse Kombinationen dieser Grössen sich rein additiv aus Eigenschaften der Atome berechnen, es sollen nämlich die Gleichungen gelten:

$$v\sqrt{\gamma_0} = \sqrt{K^1} \cdot \Sigma c_\alpha,$$

$$\sqrt{D^1_m . v} = \sqrt{K} \cdot \Sigma c_\alpha,$$

$$v\sqrt{\frac{T\alpha}{k}} = \sqrt{K} \cdot \Sigma c_\alpha,$$

wo K und K^1 universelle Konstanten, die c_α dagegen den einzelnen Atomarten eigentümliche, über die summiert wird. Bei einer Prüfung der ersten Beziehung an den Beobachtungen von Schiff zeigt sich, dass thatsächlich eine solche Darstellung — bis auf einige deutliche Ausnahmen — möglich ist, wenn für die c_α passende Werte (zum Teil nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet) gesetzt werden, nämlich in willkürlichem Mass:

$$\underset{H}{c} = -1{\cdot}6, \quad \underset{C}{c} = 55{\cdot}0, \quad \underset{O}{c} = 46{\cdot}8, \quad \underset{Cl}{c} = 60, \quad \underset{Br}{c} = 152, \quad \underset{J}{c} = 198.$$

Mit diesen Konstanten wird dann die zweite und dritte Proportionalität geprüft und dabei angenähert bestätigt gefunden. Dass sich hier in beiden Fällen derselbe Zahlenwert der Konstanten K ergiebt, was Verf. besonders hervorhebt, ist freilich nur eine bei den angewandten Vernachlässigungen notwendige Folgerung der reinen Thermodynamik. *Wiedeburg.*

---

49. Über die sogenannten flüssigen Krystalle von G. Tammann (Ann. d. Physik (4) **4,** 524—530. 1901). **Flüssige Krystalle, Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn G. Tammann** von O. Lehmann (ebd. **5,** 236—239, 1901). Tammann meint, dass man die von Lehmann für flüssige Krystalle erklärten trüben Schmelzen des *p*-Azoxyanisols und *p*-Azoxyphenetols ansehen könne als Emulsionen eines braunen Reduktionsproduktes, das sich bei der Darstellung jener Stoffe aus den Estern des *p*-Nitrophenols in reichlicher Menge bildet, in den Schmelzen jener Stoffe, und die klaren Krystalle als Lösungen jenes braunen Reduktionsproduktes in den Krystallen. Das Klarwerden der trüben Flüssigkeit bei höherer Temperatur würde dann dem Klarwerden einer Emulsion, z. B. von Phenol in Wasser entsprechen. Zur Stütze seiner Ansicht führt Tammann ausser anderen Punkten (die angebliche Doppelbrechung der trüben Flüssigkeit sei nicht dieser eigentümlich, sondern durch Partikelchen verursacht, die an den Flächen des Objekt- und Deckgläschens haften u. s. w.) auch den an, dass es in seinem Laboratorium gelungen sei, die trübe Schmelze des *p*-Azoxyanisols durch Beseitigung der beim Abkühlen sich abscheidenden schwarzbraunen Tröpfchen, durch Filtration und Destillation so weit zu reinigen, dass die Temperatur des Klarwerdens schliesslich um 6·5° erniedrigt war.

In seiner Entgegnung weist Lehmann die Einwände Tammanns zurück mit Berufung auf die Beobachtungen, die er in den Ann. d. Physik (4) **2,** 649—705, 1900 zusammengefasst hat, insbesondere unter Hinweis auf die Oberflächenspannungseigenschaften der „flüssigen Krystalle". Der von Tammann erwähnte Reinigungsprozess habe vermutlich eher zu einer Verunreinigung durch Bildung eines leichter flüchtigen Zersetzungsproduktes geführt. *Wiedeburg.*

---

50. Spektroskopische Bemerkungen betreffend die Gase der Atmosphäre von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (6) **1,** 100—105. 1901). Verf. behandelt zunächst die Frage, ob so kleine Mengen von Wasserstoff, wie sie Gautier in der atmosphärischen Luft gefunden haben will ($^2/_{10000}$), spektroskopisch nachweisbar sind; er kommt zu dem Schlusse, dass das nicht mit Sicherheit möglich; die beobachtete *C*-Linie kann auch solchem Wasserstoff ihr Auftreten verdanken, der aus dem Glas oder den Platinelektroden der Funkenstrecke entwickelt ist. Es wird dann beschrieben, wie man mittels passender Anordnung der Funkenvorrichtung schon das in einem sehr kleinen Luftvolum (5 ccm z. B.) enthaltene Argon spektroskopisch nachweisen kann. Den Heliumgehalt der Atmosphäre nachzuweisen, gelang dadurch, dass man atmosphärische Luft in einen Strom Kohlensäure überdiffundieren liess; in dieser finden sich dann die leichteren Bestandteile mehr konzentriert, so auch das Helium, das daraus dann in bekannter Weise abgesondert werden kann. *Wiedeburg.*

---

51. Über die Zähigkeit von Flüssigkeitsmischungen und von Lösungen von Ch. H. Lees (Phil. Mag. (6) **1,** 128—147. 1901). Ähnlich, wie er es früher für die thermische Leitfähigkeit gethan (**33,** 760), prüft Verf., welche Formel dazu dienen kann, die Zähigkeit von Flüssigkeitsmischungen und von Lösungen aus der ihrer Bestandteile, bezw. der einer konzentrierten Lösung und des reinen Lösungsmittels zu berechnen. Verschiedene Annahmen über geschichteten Aufbau der Mischung aus ihren Bestandteilen führen zu den Formeln:

$$\frac{1}{\eta} = v_1 \frac{1}{\eta_1} + v_2 \frac{1}{\eta_2},$$

$$\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2,$$

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2,$$

wo η, η_1, η_2 die Zähigkeit der Mischung und ihrer Komponenten, v_1 und v_2 deren Volumprozente. Sie zeigen sich alle zur Darstellung der Messungen nur wenig geeignet. Eine genügende Darstellung erhält man mit der Formel:

$$\left(\frac{1}{\eta}\right)^m = v_1 \left(\frac{1}{\eta_1}\right)^m + v_2 \left(\frac{1}{\eta_2}\right)^m$$

bei passender Wahl der Konstanten m.

Fasst man eine Flüssigkeit bestimmter Temperatur auf als entstanden aus einer Mischung von Teilen verschiedener Temperatur, so führt letztere Formel auch zur Slotteschen Formel für die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \alpha t\right)^{\frac{1}{m}}}.$$

Wiedeburg.

---

52. Über Balfour Stewarts Theorie der Beziehung zwischen Strahlung und Absorption von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (6) **1,** 98—100. 1901). Ohne Kirchhoffs Verdienst schmälern zu wollen, weist Verf. auf die Art und Weise hin, in der schon vor ihm Stewart die Beziehung zwischen Strahlung und Absorption formuliert hat. Die wörtlich wiedergegebene Beweisführung hält er für ebenso überzeugend wie die Kirchhoffsche. *Wiedeburg.*

---

53. Die anomale Dispersion von Cyanin von R. W. Wood und C. E. Magnusson (Phil. Mag. (6) **1,** 36—45. 1901). Woods frühere Messungen der Dispersion des Cyanins an gepressten Prismen (**29,** 368) sind hier ergänzt und erweitert durch Beobachtungen im Absorptionsgebiet selbst, nachdem es gelungen, sehr dünne solche Prismen mit einem brechenden Winkel von nur etwa $^1/_2{}'$ herzustellen, und im Ultraviolett. An gleichförmigen Schichten von nur einigen Zehntausendstel mm Dicke (wie bei Pflüger (**27,** 673) durch Verdampfen der alkoholischen Lösung hergestellt) wurden ferner mit dem Michelsonschen Interferometer Messungen angestellt, deren Ergebnisse mit den nach der Prismenmethode gewonnenen namentlich in anbetracht einer möglichen optischen Verschiedenheit des Materials genügend übereinstimmen. Die theoretisch geforderte Kurve der Brechungsindizes lässt sich in ihrem bekannten eigentümlichen Verlaufe ohne Unterbrechung verfolgen. Im Anfang des Ultravioletts fand sich ein neues Absorptionsband.

Wiedeburg.

---

54. Über die spezifischen Ionengeschwindigkeiten bei der Spitzenentladung von A. P. Chattock, W. E. Walker und E. H. Dixon (Phil. Mag. (6) **1,** 79—98. 1901). Die Geschwindigkeiten der eine elektrische Spitzenentladung vermittelnden Ionen wurden nach einer von Chattock schon früher benutzten Methode bestimmt, indem nämlich der Druck des entstehenden elektrischen Windes mittels eines sehr empfindlichen Wasser-Öl-Manometers gemessen wurde. Die ge-

fundenen Werte für Wasserstoff, Kohlensäure, Luft, Sauerstoff — von der Grössenordnung 1 cm sec^{-1} bei einem Potentialgefälle = 1 Volt cm^{-1} — stimmen ziemlich mit den von Rutherford und Townsend für durch Röntgenstrahlen ionisierte Gase angegebenen. Bei negativer Entladung in Wasserstoff scheinen okkludierte Gase mitzuwirken. *Wiedeburg.*

---

55. **Die in Gasen durch die Bewegung negativ geladener Ionen erzeugte Leitfähigkeit** von J. S. Townsend (Phil. Mag. (6) **1**, 198—227. 1901). Ein kurzer Hinweis auf die Arbeit möge genügen: Es wird die Entladungsgeschwindigkeit eines (aus einer Aluminium- und einer Messingplatte gebildeten) Kondensators, dessen Luftschicht von Röntgenstrahlen durchsetzt wird, für verschiedene Werte der Potentialdifferenz, des Druckes und des Plattenabstandes bestimmt, und die Ergebnisse dargestellt auf Grund der theoretisch näher ausgearbeiteten Vorstellung, dass die ursprünglich entstandenen negativen Ionen bei ihren Zusammenstössen mit den Molekülen neue Ionen bilden und so die Leitfähigkeit beeinflussen.

Wiedeburg.

---

56. **Vergleich des Platinwiderstandsthermometers mit dem Gasthermometer und Bestimmung des Siedepunktes von Schwefel** von P. Chappuis und J. A. Harker (Journ. de Physique (3) **10**, 20—28. 1901). Durch gemeinsame sorgfältige Messungen der beiden Mitglieder des Bureau international des Poids et Mesures, bezw. des Kew-Observatoriums sind die Skalen des namentlich von Callendar und Griffiths eingeführten Platinwiderstandsthermometers und des Stickstoffthermometers miteinander verglichen; der zur Aichung des Platinthermometers vielbenutzte Siedepunkt des Schwefels unter normalem Druck ergab sich zu 445·2° nach dem Stickstoffthermometer. *Wiedeburg.*

Bücherschau.

Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler. Im Auftrage der Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen mit einem Kommentar von J. von Braun herausgegeben von O. Wallach. Zwei Bde., XXII + 717 u. 743 S. Mit den Bildnissen von Wöhler und Berzelius. Leipzig, W. Engelmann 1901. Preis M. 40.—; in Halbfranz geb. M. 46.—.

Wieder hat der Berichterstatter die angenehme Aufgabe, Nachricht von einem fundamentalen Werk zu geben, durch welches unsere Kenntnis der geschichtlichen Entwickelung der Chemie in einer ihrer bedeutungsvollsten Perioden bereichert wird. Der älteren Schwester Physik gegenüber darf die Chemie sich bereits jetzt rühmen, dass sie viel mehr als jene für die Kunde ihrer Vergangenheit und die Zugutemachung der vorhandenen geschichtlichen Schätze Sorge trägt. Freilich wird dies damit zusammenhängen, dass wegen der erheblicheren Zahl und Wohlhabenheit der chemischen Gemeinde die Möglichkeit der Herausgabe derartiger kostspieliger Werke sich leichter erreichen lässt; immerhin ist es ein erfreuliches Zeugnis für den allgemeinen und idealen Sinn der Chemiker, dass sie zwischen den Beanspruchungen der Tagesarbeit Zeit und Stimmung finden, derartige allgemeine Dinge zu lesen und selbst zu treiben.

Unter den mehreren Gaben ähnlicher Art aus der gleichen Zeit ist der vorliegende Briefwechsel eine der wertvollsten. Fehlt ihm auch die dramatisch-tragische Steigerung, in welche der Verkehr zwischen Berzelius und Liebig ausgeht, so finden wir hier als Ersatz den Einblick in die Arbeitsweise des Mannes, der mehr als irgend ein anderer Chemiker die Gesamtheit des zeitgenössischen Wissens umfasst und dessen wissenschaftliche Verwertung gefördert hat. Eine Stellung, wie sie Berzelius in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts erreicht hatte, ist nie vor- und nachher von einem anderen Chemiker eingenommen worden und wird voraussichtlich auch in der Geschichte der Chemie einzig bleiben. Denn das Zusammentreffen einer solchen wissenschaftlichen Epoche, wo die Vereinigung des Gesamtwissens in einem Kopfe noch möglich ist, mit dem Vorhandensein eines solchen Kopfes kann in jeder Wissenschaft nur einmal auftreten, wenn das Glück gut ist; durch die Thätigkeit dieses Kopfes selbst wird aber die Wiederholung der Erscheinung in dem gleichen Gebiete unmöglich, indem dieses eben dadurch einen so allseitigen unaufhaltsamen Fortschritt erfährt, dass es alsbald in einem Geiste überhaupt nicht mehr Platz finden kann.

Dieser Entwickelungsvorgang macht sich meist noch bei Lebzeiten eines solchen Mannes geltend, der dann gegen sein Lebensende die Geister, die er rief, nicht mehr bändigen kann. Der hierin liegende Konflikt, der jedem grossen Manne droht, und dem kaum jemals ein solcher entgeht, ist auch Berzelius nicht erspart geblieben. Seinem Freunde Wöhler gegenüber, der bei seiner vorwiegend experimentellen Begabung die theoretischen Dinge niemals besonders schwer genommen hat und dadurch gegen einen Widerspruch mit seinem Lehrer geschützt war, hat er alles ausgesprochen, was er in dieser Beziehung durchzumachen hatte, und wir sehen namentlich, wie ausserordentlich tief er den Gegensatz zu Liebig empfunden hat. Während er das Treiben seiner französischen Gegner mit überlegener Ironie abfertigt, blickt zwischen der erzwungenen Ruhe, die er in seinen Äusserungen über Liebig zu wahren sucht, immer wieder die tiefe Erregung durch; in der letzten Zeit steigert sie sich zu unverhüllter Heftigkeit, in welcher er alle Rücksicht auf das ihm wohlbekannte Verhältnis seines Korrespondenten zu seinem Gegner vergisst.

Doch es wäre kein Ende zu finden, wollte man alle die Gedanken ausführen, welche diese Briefe in dem Leser hervorrufen. So sei nur angedeutet, dass neben der Charakteristik der beiden Korrespondenten selbst — wobei wieder die liebenswürdige und herzlich-vornehme Natur Wöhlers im klarsten Lichte erscheint — auch noch verschiedene andere hervorragende Zeitgenossen eine scharfe und kennzeichnende Beleuchtung erfahren. Der dicke „Pater Moses“ (Mosander) steht nicht minder lebendig vor uns, wie der in selbstverschuldeter Einsamkeit verbitterte Mitscherlich, dem „Balsam zu Gift ward“; hier ist es insbesondere Wöhler, dessen ausgezeichneter Schilderungsgabe wir derartige Eindrücke verdanken. Die zahlreichen Aufschlüsse über die Entstehungsgeschichte wissenschaftlicher Entdeckungen sind nicht weniger interessant, als die Streiflichter, welche auf die politischen und kulturellen Zustände der Zeit fallen. Solche Postschwierigkeiten, wie sie damals als selbstverständliche Eigentümlichkeiten des wissenschaftlichen Verkehrs galten, können wir uns kaum vorstellen, und unsere Achtung vor Berzelius litterarischer Arbeit gewinnt eine ganz unerwartete Steigerung, wenn wir erfahren, wie er durch die winterlichen Eisverhältnisse in Stockholm gelegentlich Monate lang von dem Empfang der wissenschaftlichen Zeitschriften abgeschnitten wurde.

Alles dieses und noch viel mehr muss aber der Leser selbst in den beiden schön gedruckten Bänden aufsuchen. Es ist nur noch zu erwähnen, dass das Verständnis durch sorgfältige erklärende Anmerkungen sehr erleichtert worden ist, in Bezug auf welche nicht viel Erinnerungen zu machen sind. Seite 264 des ersten Bandes, wo Wöhler berichtet, dass Magnus ihm jetzt auf „elektromagnetischen Pfaden“ zu wandeln scheine, und in der Anmerkung die Abwesenheit entsprechender Veröffentlichungen von Magnus' Seite betont wird, scheint der Herausgeber dem Schalk Wöhler noch nachträglich zum Opfer gefallen zu sein. Denn zur Aufklärung dieser mysteriösen Nachricht dürfte Seite 291 die weitere Notiz dienen, „Magnus fait les amours und Schwefelweinsäure“.

I, 339 steht Gebläse statt Lötrohr, Seite 695 Dextrin statt Diastase; auch II, 443 ist in der vierten und fünften Zeile der Sinn missverstanden. Sonst hat der Berichterstatter nichts zu erinnern gefunden, und die Wiedergabe der schwedisch geschriebenen Briefe von Berzelius in deutscher Sprache durch Übersetzerin und dem Herausgeber verdient alles Lob.

Hiermit dürfte genug gesagt sein, um jedem Chemiker, der ein persönliches Interesse an seiner Wissenschaft nimmt, das Studium dieser beiden Bände wärmstens ans Herz zu legen. *W. O.*

Katechismus der Chemie von H. Hirzel. 8. Aufl. X + 453 S. Leipzig, J. J. Weber 1901. Preis geb. M. 5.—.

Während sich in dieser Auflage die früher eingehaltene Frage- und Antwortform nicht mehr angewendet findet und auch durch die Aufnahme von mancherlei neuem Material ein anerkennenswerter Versuch gemacht worden ist, das Buch der Zeit gemäss zu gestalten, ist es doch durch die Anordnung des Stoffes und die Art des Vortrages noch der Vertreter eines Typus chemischer Lehrbücher geblieben, der als im Aussterben begriffen bezeichnet werden muss. Dies tritt beispielsweise in der 81 Seiten umfassenden „Einleitung“ hervor, in welcher wieder allerlei Allgemeines und Hypothetisches abgehandelt wird, ohne dass dem Leser vorher irgend eine chemische Erscheinung oder Thatsache vorgeführt worden war. Es ist also für den Anfänger thatsächlich unmöglich, sich aus dem Buche durch ein nach der Reihenfolge durchgeführtes Studium eine sichere Kenntnis der Chemie zu verschaffen. Damit ist ausgesprochen, dass bei allem Verdienstlichen, welches die Darstellung des Gegenstandes im einzelnen haben mag, es dem Anfänger durchaus nicht empfohlen werden kann. Für die Leser dieser Zeitschrift kommt das Buch ja überhaupt nicht in Frage, und es ist hier nur erwähnt worden, um auch in diesem Falle die Mahnung zu zeitgemässer Reform der chemischen Lehrbücher nicht zu unterlassen. Schliesslich wird ja doch die gewünschte Wirkung eintreten; darüber ist der Ref. vollkommen sicher. *W. O.*

Repetitorium der organischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf die Studierenden der Medizin und Pharmazie bearbeitet von A. Pinner. Elfte völlig umgearbeitete Auflage. XIII + 343 S. Hannover, Gebr. Jänecke 1901. Preis M. 7.50.

Das wohlbekannte und vielbenutzte Buch ist gegen seine frühere Gestalt insofern verändert, als nicht mehr jede Kohlenstoffreihe für sich dargestellt worden ist, sondern sich die Gesamtheit aller homologen Stoffe einer bestimmten Gruppe

(gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen u. s. w.) zusammen behandelt findet. Hierdurch hat sich die Übersicht erheblich erleichtern und gleichzeitig der Umfang des Buches trotz der Aufnahme manches neuen Materials verringern lassen.

In der That macht die Darstellung der Elemente der organischen Chemie in dieser Gestalt einen ungemein übersichtlichen Eindruck. An den Text hat der Ref. nicht viel zu erinnern gefunden; nur sollte der Verfasser ja nicht vergessen, die falsche und von ihrem Autor selbst längst aufgegebene 0·63-Regel von Raoult (Seite 5, unten) in der nächsten Auflage zu streichen. *W. O.*

Roscoe-Schorlemmers Ausführliches Lehrbuch der Chemie von J. W. Brühl. Achter Band, oder organische Chemie, sechster Teil (Pflanzenalkaloide, Pflanzenglykoside, nichtglykosidische Bitterstoffe, natürlich vorkommende organische Farbstoffe, Chlorophyll, Flechtenstoffe, andere indifferente Pflanzenstoffe). XXXIX + 1045 S. — Neunter Band oder der organischen Chemie siebenter Band (Eiweissstoffe). XXXII + 527 S. Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Hjeldt und O. Aschan. — J. W. Brühl, Systematisches Inhaltsverzeichnis der organischen Chemie, 177 S. General-Sachregister 131 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis M. 22.— und M. 20. —.

Mit den vorliegenden beiden starken Bänden liegt das ausführliche Lehrbuch der organischen Chemie, welches Brühl auf Grundlage des Werkes von Roscoe und Schorlemmer bearbeitet hat, abgeschlossen vor uns, und dem verdienten Herausgeber darf aufrichtig Glück dazu gewünscht werden, dass er das Werk so bald und so erfolgreich zu Ende gebracht hat. Neben der eigenen Arbeit der auf dem Titel genannten Verfasser enthält der sechste Band noch eine ausführliche Darstellung der Verhältnisse des Chlorophylls von dem besten Kenner des Gebietes, Marchlewski, während im siebenten Bande die Eiweissstoffe und Gallenstoffe von Cohnheim, die Enzyme von Emmerling und die Ptomaine von E. Vahlen bearbeitet worden sind.

Eine Berichterstattung über ein so riesiges Material ist naturgemäss im Rahmen einer Anzeige nicht ausführbar. Der Ref. kann nur aus eigener Erfahrung mitteilen, dass er bei wiederholter gelegentlicher Benutzung des Werkes stets sich über die präcise und klare Auskunft zu freuen gehabt hat, die er in den verschiedenartigsten Einzelfragen gefunden hat. Eine gleiche Erfahrung darf also ein jeder Benutzer des Werkes erwarten. *W. O.*

Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Hamburg von W. Nernst. 26 S. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht. Preis M. —. 60.

An einigen gut gewählten Beispielen wird zunächst die Bedeutung erläutert, welche die elektrischen Methoden in der jüngsten Vergangenheit für die Entwickelung der Chemie gehabt haben. Von da an wendet der Verf. sich zu Ausblicken in die Zukunft. Über diese soll hier nichts verraten werden, um dem Leser nicht die Überraschung zu rauben; ohnedies wird ja jeder Physikochemiker ein Interesse daran nehmen, zu erfahren, was der berühmte Verfasser in solcher Beziehung zu sagen hat. *W. O.*

Über den Verlauf des Faktors *i* bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration.

Von

A. Smits.

(Mit 9 Figuren im Text und Tafel I.)

§ I. Tensimetrische Untersuchungen mit dem Mikromanometer bei 0°.

1. Einleitung.

Noch ehe ich die Dampfspannungsbestimmungen Dietericis[1]) an nicht verdünnten Lösungen kannte, beschäftigte ich mich schon während einiger Zeit mit der Herstellung eines empfindlichen Manometers, welches geeignet wäre, die Dampfspannungserniedrigungen verdünnter Lösungen bei 0° mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen.

Diese Untersuchungen, welche sich in Ermangelung eines empfindlichen Apparates bisher nicht ausführen liessen, schienen mir von grossem Interesse, da auf diese Weise festgestellt werden könnte, ob wirklich zwischen der Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung die von der Theorie erforderte Beziehung besteht.

Nachdem ich die Ergebnisse meiner ersten Untersuchungen 1896 als Inaugural-Dissertation[2]) publiziert hatte, erschien 1897 eine zweite Abhandlung Dietericis[3]): „Über die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0°".

Seine Methode war wie im Jahre 1893 eine Aneroidbarometermethode mit Spiegelablesung, aber die Empfindlichkeit hat er durch Verbesserungen so weit gesteigert, dass er jetzt auch mehr verdünnte Lösungen untersuchen konnte.

---

[1]) Wied. Ann. **42,** 513 (1893).

[2]) Untersuchungen mit dem Mikromanometer: Archiv Neerl. (2) **1** (1897). — Referat diese Zeitschr. **33,** 339 (1900).

[3]) Wied. Ann. **62,** 616 (1897).

Noch später, 1898, hat Dieterici[1]) infolge einer Kritik von Abegg[2]) seine Versuche wieder aufgenommen mit einem neuen Apparat, dessen Druckmesser jetzt aus einer dreifachen Aneroidbarometerbüchse hergestellt war, welche nach beiden Seiten einen Ausschlag gab.

Da die früher benutzten Membranen allein dann exakt funktionierten, wenn der Überdruck von einer Seite wirkte, so war die neue Einrichtung als eine grosse Verbesserung zu bezeichnen.

Inzwischen habe auch ich meine Untersuchungen fortgesetzt. deren Resultate bereits alle in den „Verslagen der Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam" mitgeteilt worden sind. Es soll hier zuerst der von mir benutzte Apparat zur Beschreibung gelangen, sodann sollen die von mir erhaltenen Resultate im Zusammenhang mit denjenigen Dietericis mitgeteilt werden.

2. Beschreibung des Manometers.

Das von Kretz[3]) aufgestellte Prinzip zur Darstellung eines empfindlichen Manometers beruht auf folgendem:

Bringt man in ein U-förmiges Rohr, dessen beide Schenkel oben erweitert sind, eine Flüssigkeit, so wird, wenn das Verhältnis der Querschnitte m beträgt, jede Verschiebung der Flüssigkeit in dem weiteren Schenkel einer m-fachen in dem engeren Schenkel entsprechen.

Um diese m-fach vergrösserte Verschiebung beobachten zu können, empfiehlt es sich, zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zu benutzen, welche so in die Röhren eingeführt werden, dass der untere Teil des engeren Rohrs mit der einen, der obere Teil desselben und die weiteren Schenkel mit der anderen gefüllt sind. Die Schwierigkeit, welche nun zu überwinden war, bestand hauptsächlich darin, zwei geeignete Flüssigkeiten zu finden.

Da das Manometer im Vakuum benutzt werden sollte, wurde als eine der beiden Flüssigkeiten Wasser gewählt, weil dieses durch Öl, seiner geringen Dampfspannung wegen, leicht abzuschliessen war. Die andere Flüssigkeit muss folgenden Bedingungen genügen:

1. Ihr spezifisches Gewicht darf nur sehr wenig grösser sein, als das des Wassers.

2. Sie muss mit Wasser einen deutlichen, kugelförmigen Meniskus bilden.

---

[1]) Wied. Ann. **67** (1899).

[2]) Wied. Ann. **64**, 500—505 (1898).

[3]) Jamin, Cours de phys. (Éd. III) **4**, 218.

3. Sie darf zur Erreichung einer grösseren Genauigkeit die Glaswand nicht benetzen, sondern muss in einen Wasserkanal fliessen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen stellte sich heraus, dass Anilin dem Zweck am besten entsprach. Dieses löst sich bei 12° in 31 Teilen Wasser und besitzt bei dieser Temperatur ein spezifisches Gewicht von 1·028.

Füllte man ein Manometer von Natronglas von der oben beschriebenen Form, nachdem es zuerst durch Auskochen mit starker Kali-, resp. Natronlauge und dann mit Königswasser gereinigt worden war, mit Wasser und Anilin, so ging anfänglich alles gut. Nach kurzer Zeit aber zeigte das Anilin Neigung, an der Glaswand hängen zu bleiben, welche Unzuträglichkeit aber glücklicherweise durch Auskochen beseitigt werden konnte.

Als ich später mit einem Manometer von Jenaglas in derselben Weise verfuhr, gelang es mir nicht, durch Auskochen zu erreichen, dass das Anilin in einem kleinen Kanale floss. Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich dahin erklären, dass beim Kochen des Wassers in dem Manometer von Natronglas ein wenig Glas sich löste, was bei dem Manometer von Jenaglas nicht genügend der Fall war.

Da Wasser, das einige Zeit mit Natronglas gekocht wird, eine alkalische Reaktion zeigt, so versuchte ich, statt reinen Wassers sehr verdünnte $NaOH$- und Na_2CO_3-Lösungen anzuwenden, und fand dabei dass einige Zehntel ccm einer Normallösung in einem halben Liter reinen Wassers genügte, um die vorhin erwähnte Art und Weise des Fliessens zu erreichen.

Da diese kleinen Mengen $NaOH$ und Na_2CO_3 aber hinreichten das zum Abschliessen benutzte Olivenöl zu verseifen, und das Manometer infolgedessen unbrauchbar wurde, so konnte ich dieses Mittel nicht anwenden.

Anstatt einer Lösung von $NaOH$ oder Na_2CO_3 versuchte ich sodann eine Glaslösung, welche im vorliegenden Falle durch Kochen fein gepulverter Reagiergläser mit Wasser hergestellt wurde, und von welcher ich einige ccm dem Manometerwasser zusetzte. — Diese Methode hatte den erwünschten Erfolg und soll später ausführlich besprochen werden

Dass man auf diese Weise ein Manometer von sehr grosser Empfindlichkeit erhält, zeigt folgende Überlegung.

In umstehender Zeichnung (Fig. 1) bedeutet A Anilin, W Wasser und O Öl, welche Flüssigkeiten in dieser Reihenfolge übereinander geschichtet sind.

Wenn s_a, s_w und s_o die spezifischen Gewichte derselben bezeichnen,



so ergiebt sich folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$r's_o + q's_w + ps_a = rs_o + (p + q)s_w. \qquad (1)$$

r', q', p, r und q sind aus der Zeichnung zu entnehmen.

Lässt man nun auf die Oberfläche im rechten weiteren Schenkel einen Druck von x mm Wasser von der Dichtigkeit 1 wirken, infolgedessen der Vertikalabstand der Oberfläche sich um z mm verändert, so ist, wenn wir m das Verhältnis der Querschnitte der weiten und engen Röhren nennen, die Gleichgewichtsbedingung:

$$r's_o + (q' + {}^1/_2 z - {}^1/_2 mz)s_w + (p + mz)s_a = rs_o + \\ + (q + p - {}^1/_2 z + {}^1/_2 mz)s_w + x. \qquad (2)$$

Subtrahieren wir (1) von (2), so entsteht:

$$x = zs_w - mzs_w + mzs_a,$$

oder:

$$x = mz\left(s_a - \frac{m-1}{m}\right)s_w. \qquad (3)$$

Wenn wir nun mz, die Änderung im vertikalen Abstand der Anilinoberfläche, ϱ nennen, so ist:

$$x = \varrho\left(s_a - \frac{m-1}{m}s_w\right). \qquad (4)$$

Das Glied in der Klammer ist der Empfindlichkeitsfaktor und soll weiter mit φ angegeben werden.

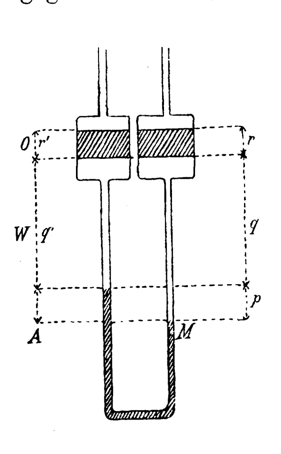


Fig. 1.

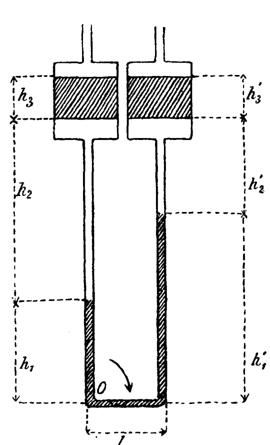


Fig. 2.

Setzen wir in (4) $m = \infty$, so wird:

$$x = \varrho(s_a - s_w).$$

Für Anilin ist bei 12° $s_a = 1{\cdot}028$

„ Wasser „ „ „ $s_w = 0{\cdot}999$

$s_a - s_w = 0{\cdot}029$

Bei 12° ist also: $\varrho = 34{\cdot}5\,x$.

Die maximale Empfindlichkeit bei $m = \infty$ würde also 34·5 mal so gross sein als bei Anwendung eines Wassermanometers.

Bei dem von mir gebrauchten Manometer war m ca. 160, und die Empfindlichkeit bei 14° ca. 30.

3. Bestimmung der Empfindlichkeit.

Die Bestimmung der Empfindlichkeit geschah nach folgenden Methoden:

I. Durch Schiefstellung.

Wenn man das Manometer einer Schiefstellung untergehen lässt, zeigt sich eine Verschiebung der Anilinoberfläche.

Kennt man den Neigungswinkel und die vertikale Entfernung der beiden Anilinoberflächen, so ergiebt sich hieraus die Empfindlichkeit in folgender Weise.

Wenn für den vertikalen Stand des Manometers die Gleichung gilt (die Bezeichnungen sind Fig. 2 zu entnehmen):

$$h_3 s_o + h_2 s_w + h_1 s_a = h_3' s_o + h_2' s_w + h_1' s_a\,, \tag{1}$$

und wir nun das Manometer um den Punkt 0 eine kleine Drehung in der Richtung des Pfeiles von der Grösse α machen lassen, so ergiebt sich folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} & h_3 \cos\alpha s_o + (h_3 - \delta r + m\delta r)\cos\alpha\, s_w + (h_1 - m\delta r)\cos\alpha s_a = \\ & = (h_1' + m\delta r - l \operatorname{tg}\alpha)\, s_a \cos\alpha + (h_2' + \delta r - m\delta r)\cos\alpha s_w + h_3' \cos\alpha s_o. \end{aligned} \tag{2}$$

δ_2 ist die Verschiebung der Öloberfläche längs der Glaswand, l ist die Entfernung der Manometerschenkel.

Dividieren wir (2) durch $\cos\alpha$, so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} h_3 s_o + (h_2 - \delta r + m\delta r)\, s_w + (h_1 - m\delta r)\, s_a = {} & (h_1' + m\delta r - l \operatorname{tg}\alpha)\, s_a \\ & + (h_2' + \delta r - m\delta r)\, s_w + h_3' s_o. \end{aligned} \tag{3}$$

Subtrahieren wir hiervon (1), so entsteht:

$$2\, m\delta r \cos\alpha \left\{ s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w \right\} = l \sin\alpha s_a. \tag{4}$$

Hierin ist nun $2 m\delta r \cos\alpha$ die vertikale Verschiebung des Anilinmeniskus. Setzen wir diese $= 2h$, und $l \sin\alpha$ (die vertikale Senkung eines der Schenkel) $= k$, so erhalten wir:

$$2\,h = k \frac{s_a}{s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w}. \tag{5}$$



oder:
$$2h - k = k \frac{\left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w}{s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w} = \varrho. \tag{6}$$

ϱ = die Änderung im vertikalen Abstand der Anilinoberflächen.

Also:
$$s_a - \frac{m-1}{m} s_w = \frac{k}{\varrho} \frac{m-1}{m} s_w. \tag{7}$$

Aus (5) folgt dann:
$$s_a - \frac{m-1}{m} s_w = \frac{k}{2h} s_a, \tag{8}$$

und da $2h = k + \varrho$:
$$s_a - \frac{m-1}{m} s_w = \frac{k}{\varrho + k} s_a. \tag{9}$$

Es ergiebt sich also auch hier der Empfindlichkeitsfaktor:
$$\varphi = s_a - \frac{m-1}{m} s_w.$$

An dem Stativ, auf welchem das Manometer befestigt war, war ein kleiner Spiegel angebracht. Mittels einer Stellschraube war ich im stande, das Manometer nach Belieben einen kleinen Winkel zeigen zu lassen. Durch den kleinen Spiegel wurde das Bild einer in mm geteilten Skala in ein Fernrohr geworfen, das in einiger Entfernung davon aufgestellt war. Indem ich nun die Entfernung des Spiegels bis zu dem Objektiv des Fernrohres mass und das Fernrohr nach jeder Neigung ablas, konnte ich natürlicherweise leicht den Winkel der Neigung berechnen.

So fand ich z. B. bei 13·65°:
$$k = l \sin \alpha = 0{\cdot}7449,$$
$$\varrho = 22{\cdot}46, \quad \text{daraus:} \quad \varrho + k = 23{\cdot}205.$$

Da nun s_a bei 13·65° = 1·027 ist, so ergiebt sich als Empfindlichkeitsfaktor der Wert 0·03297.

II. Durch Hinzufügung einer abgewogenen Menge Öl in einen der weiten Schenkel und Beobachtung der dadurch entstandenen Verschiebung des Anilinmeniskus.

Beträgt die Ölmenge p g, und ist der Durchmesser des weiten Schenkel $= 2r$, so ist der ausgeübte Druck per qcm um $\frac{p}{\pi r^2}$ grösser geworden.

Ist die Verschiebung $= w$, so finden wir für den Empfindlichkeitsfaktor:

$$\varphi = \frac{\frac{p}{\pi r^2}}{w}.$$

Auf diese Weise wurde bei 14° $\varphi = 0{\cdot}03273$ gefunden.

Das hier erhaltene Resultat wird im folgenden gebraucht werden, weil s_a und s_w bei I. nicht sehr genau sind, da sie sich nicht auf reines Anilin und reines Wasser, sondern auf Lösungen dieser Flüssigkeiten beziehen, welche miteinander gesättigt sind.

Da sich zeigte, dass das Manometer sehr empfindlich für Temperaturänderungen war, so wurde es in ein gläsernes Gefäss gestellt, durch welches Wasser aus der städtischen Wasserleitung floss. Der in dieser Weise hergestellte Thermostat zeigte im Laufe eines Tages Schwankungen von nur $\pm 0{\cdot}1^{\circ}$.

Um den Temperaturkoëffizienten zu ermitteln, wurde der Empfindlichkeitsfaktor nach Methode I. und II. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es wurde $\frac{d\varphi}{dt} = -0{\cdot}0007$ gefunden.

4. Beschreibung des Mikromanometers.

In der schematischen Zeichnung Fig. I (Tafel I) bezeichnet A das Manometer. B und B' sind zwei Kolben zur Aufnahme der Lösung und des Wassers. Diese Kolben sind durch Schliffe und längere Röhren je mit einem der weiten Schenkel des Manometers verbunden, welche Verbindung durch Hähne unterbrochen werden kann. C und C' sind zwei Kolben und in gleicher Weise mit dem Manometer verbunden. C' enthält konzentrierte Schwefelsäure und ist mit einem Quecksilbermanometer zur Kontrolle des im Apparat herrschenden Druckes versehen; C enthält ebenfalls Schwefelsäure.

Alle zwei dienen dazu, den Apparat je nach Bedürfnis zu trocknen, und etwa vorhandenen Anilindampf aufzunehmen. Durch L kann der Apparat luftleer gemacht werden.

In Wirklichkeit werden alle Hähne durch Quecksilberverschlüsse ersetzt, wobei z. B. die Trockenapparate die in Fig. VII angegenene Form erhalten. Es wird dabei Rohr a über ein engeres Rohr von Barometerlänge geschoben und in ein dieses umgebendes weiteres Rohr, welches Quecksilber enthält, eingesenkt.

Die Verbindung des Manometers wird durch Schliffe und Kundtsche Federn mit den übrigen Teilen des Apparates erzielt, wie sich aus Fig. II ergiebt. Die Kolben B und B' (Fig. I) erhielten die in Fig. 1Va angegebene Form, können durch Schliffe mit dem in Fig. IV dargestellten



Rohr U verbunden und schliesslich mit Hilfe desselben durch Überschieben über die engen Röhren q und q' in Fig. III mit dem Apparat in Verbindung gesetzt werden.

U wird dabei wieder in ein Quecksilbergefäss von grösserem Lumen eingesenkt. Die Verbindung zwischen U und dem Apparate kann durch Einführung von Quecksilber durch die Röhren T und T' bei S und S' abgeschlossen werden. Diese Verschlüsse treten an Stelle der Hähne 1 und 2 in Fig. I.

Die Fig. V giebt die Seitenansicht des Apparates mit Weglassung des Manometers.

Die Bezeichnung der Stücke TT', SS' und KK' ist dieselbe wie in Fig. III. Es biegen sich bei K und K' die Röhren nach hinten und werden zu barometerlangen U-Röhren R, welche bei Z und Z' (in Figg. V und VI) durch Quecksilber von den weiteren Apparatenteilen abgeschlossen werden können. Diese Verschlüsse treten an Stelle der Hähne 3 und 4 (in Fig. I) und dienen dazu, die Verbindung zwischen den beiden Manometerschenkeln aufzuheben. An die U-Röhren R und R' sind, ehe sie sich in P (Fig. VI) vereinigen, und auch nach dieser Vereinigung andere U-Röhren angeschmolzen, die ebenfalls bei C, C' und D in Fig. V mit Quecksilberverschlüssen versehen sind.

Dieselben dienen zur Aufnahme der Kolben mit H_2SO_4 (Fig. VII). C und C' vertreten also die Hähne 5 und 6. Diese Röhren vereinigen sich bei P (Fig. VI) zur Röhre L, welche zur automatischen Luftpumpe führt.

Der beschriebene Apparat wurde nach meinen Angaben auf vorzügliche Weise von Herrn F. Müller (Dr. H. Geissler Nachf.) in Bonn angefertigt.

Derselbe wurde auf einem soliden hölzernen Stativ befestigt und dieses, vom Fussboden isoliert, auf Eisenschienen fest aufgestellt. Alle Glasteile wurden sehr sorgfältig gereinigt und danach mit reinem Quecksilber gefüllt.

Die Füllung des Manometers geschah in folgender Weise.

Nach Reinigung, resp. mit Lauge und Königswasser, füllt man das Manometer mit destilliertem Wasser, fügt sodann 1—3 ccm einer deutlich alkalisch reagierenden Glaslösung hinzu und stellt es dann in ein Wasserbad von 100°.

Hat die Manometerflüssigkeit die Temperatur von 100° angenommen, so nimmt man das Manometer aus dem Bade und schliesst es an die Wasserstrahlluftpumpe an. Anfänglich tritt stürmisches Kochen ein, wobei die aufgelöste Luft fortgeführt wird, und die Flüssigkeit sich schnell abkühlt.

Nach einiger Zeit wird die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen und die nötige Menge mit Wasser gesättigtes und sodann ebenfalls ausgekochtes Anilin hinzugesetzt. Das alkalische Wasser wird durch leises Schütteln mit Anilin gesättigt und hierauf mit ausgekochtem Erdnussöl[1]) abgeschlossen.

Das Manometer wird nachher mit einer in mm geteilten Skala in das Wasserbad gestellt und mittels Kundtscher Federn und Schliffe mit dem Apparat verbunden.

Um eine Ablesung durch ein Kathetometer zu ermöglichen, bestehen die Wände des Wasserbades aus plangeschliffenen Glasscheiben, und zu demselben Zwecke wurde hinter dem Wasserbad ein Glühlichtbrenner angebracht.

5. Ausführung der Versuche.

Zum besseren Verständnis des Folgenden erlaube ich mir, den Leser wieder auf Fig. I zu verweisen, auf welche ich mich selbst beziehen werde. Der Apparat wird durch L vollkommen evakuiert, nachdem die Hähne 1 und 2 geschlossen, 3 bis 6 geöffnet worden sind.

Nachdem man die Kolben B und B' mit Wasser, resp. mit der betreffenden Lösung gefüllt und mittels der Schliffe mit dem Apparat in Verbindung gesetzt hat, evakuiert man sie durch die Kapillarröhrchen q und q', welche danach abgeschmolzen werden.

Sodann werden die Kolben in schmelzendes Eis gestellt, und nachdem sie dessen Temperatur angenommen haben, die Hähne 5 und 6 geschlossen, 1 und 2 geöffnet, und zwar möglichst gleichzeitig.

Nach einigen Minuten schliesst man 1 und 2 und trocknet nun den Apparat durch Öffnung der Hähne 5 und 6.

Jetzt liest man den Stand des Manometers ab und kennt alsdann den Nullstand. Schliesst man 3 und 4, öffnet danach möglichst gleichzeitig 1 und 2, so zeigt das Manometer einen Ausschlag, welcher nach kürzerer oder längerer Zeit konstant wird und abgelesen werden kann, je nachdem er langsamer oder schneller erfolgt.

Die Steigung des Anilinmeniskus erfolgt nach der Seite, an welcher sich die Lösung befindet. Die Ablesung geschah gewöhnlich nach 15 Minuten; der Ausschlag erwies sich dann konstant.

Um mich von der Richtigkeit der so erhaltenen Resultate zu überzeugen, machte ich nun den Versuch in umgekehrter Weise.

---

[1]) Erdnussöl aus der Delftschen Ölfabrik war das einzige brauchbare Öl, da alle anderen Öle eine zu grosse Dampfspannung hatten.



Bei dem soeben beschriebenen Versuch stellte sich das Gleichgewicht durch Verdampfung her (Verdampfungsversuch), im folgenden werden wir sehen, dass man dasselbe auch durch Kondensation (Kondensationsversuch) erreichen kann.

Zu dem Zwecke schliesst man, nachdem die Ablesungen für den Verdampfungsversuch beendet sind, die Hähne 5 und 6 und öffnet 3 und 4, während auch die Hähne 1 und 2 geöffnet sind; darauf schliesst man 3 und 4 und überlässt nun den Apparat einige Zeit sich selbst. Der Ausschlag, welcher infolge der Kondensation über der Lösung stattfand, verläuft jetzt etwas langsamer als bei dem Verdampfungsversuch, und die Ablesung kann erfolgen, sobald ein Zustand der Ruhe eingetreten ist.

6. Kontrolle des Wattschen Prinzips.

Die Anwendbarkeit des Mikromanometers ist auf folgende Weise in verschiedenen Richtungen untersucht worden.

Erstens wurde, wie oben erwähnt, untersucht, ob die Methode der Verdampfung und diejenige der Kondensation zu übereinstimmenden Resultaten führt. Es ergab sich hierbei, dass allein dann die Übereinstimmung vollkommen war, wenn der Apparat absolut luftleer und anilinfrei war. Die geringste Spur Luft oder Anilindampf aber hat zufolge, dass nicht allein die Kondensation nicht vollkommen ist, sondern dass auch der Verdampfungsversuch sowohl, wie der Kondensationsversuch jeder für sich ganz unregelmässige Resultate liefern.

Zweitens wurde von Herrn Prof. V. A. Julius[1]) gezeigt, dass, wenn der Apparat vollkommen luftleer und anilinfrei war, das Dampfvolum durch Hebung eines Quecksilberbehälters zu $^5/_6$ seines Volums reduziert werden konnte, ohne dass man auch die geringste Druckzunahme konstatieren könnte. Hat man zuvor das Fernrohr des Kathetometers auf einen der Anilinspiegel gerichtet, so konnte man während des Verkleinerns des Dampfvolums den Anilinspiegel deutlich um einige mm sich senken sehen, wenn aber der Quecksilberbehälter seinen höchsten Standpunkt eingenommen hatte, so fing der Anilinspiegel zu steigen an und erreichte innerhalb einer Minute vollkommen den Kreuzfaden des Fernrohrs.

Drittens wurde festgestellt, dass Erwärmung des Dampfvolums zwischen der Kugel *B* und dem Manometer Fig. I (Tafel I) keinen Einfluss auf den Stand des letzteren ausübte. Das erhitzte Dampfvolum befand sich

[1]) Archiv Neerl. (2) 393 (1897).

ı der Kugel W. Diese Kugel wurde zuvor auf 100° in vacuo erhitzt, wobei sich ein Teil der adsorbierten Luft loslöste. Nach Abkühlung wurde der Verdampfungsversuch gemacht und das Fernrohr auf einen der Anilinspiegel eingestellt, sodann umgab man die Kugel W plötzlich mit einem auf 90° gebrachten Bade; es trat dann sofort ein Ausschlag von etwa 2 mm ein; innerhalb einer Minute aber hatte der Anilinspiegel wieder vollkommen den Kreuzfaden erreicht.

Viertens wurden noch einige Versuche ausgeführt zur weiteren Kontrolle des Wattschen Prinzips. Es leuchtet ein, dass die zwei ersten Versuche nur beweisen, dass man bei der Verdampfung und bei der Kondensation denselben Endzustand erreicht. Der dritte Versuch liefert den Beweis, dass Erwärmung eines Dampfvolums zwischen der Kugel B und dem Manometer ohne Einfluss ist, aber ob die Spannung des Wasserdampfes in den heissesten Teilen des Apparates praktisch dieselbe ist, wie in den übrigen, war durch diesen Versuch noch nicht ermittelt. Herr Prof. van der Waals war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass das Prinzip von Watt theoretisch nicht vollkommen richtig sein kann, denn ebenso wie in einem ungleichmässig erhitzten Raum, der mit einem Gase gefüllt ist, dort ein höherer Druck herrscht, wo die Temperatur am höchsten ist, so kann auch obengenanntes Prinzip nicht vollkommen richtig sein. Es handelte sich hier aber um die Frage: „Lässt sich der durch die Theorie erforderte Einfluss mittels des empfindlichen Manometers nachweisen"? Um diese Frage beantworten zu können, wurde um den weiten Cylinder K des Manometers ein grösserer Cylinder angebracht, in welchem sich eine Metallspirale befand (Fig. I, Tafel I). Durch diese konnte ich mittels einer Saug- und Druckpumpe Wasser zirkulieren lassen. Indem ich sodann das Wasser erst auf 0° abkühlte und dasselbe später bis ca. 60° erwärmte, konnte die Temperatur einer 1 cm dicken Ölschicht einschliesslich des sich oberhalb derselben befindlichen Wasserdampfes um etwa 50° erhöht werden. Diese Manipulation wurde während des Verdampfungsversuchs vollzogen, wobei fortwährend einer der Anilinspiegel mit dem Fernrohr fixiert wurde. Wegen der langsamen Abkühlung und Erwärmung machte das Manometer während des Temperaturwechsels nur kleine Ausschläge von etwa 0·2 mm. War die Temperatur konstant geworden, so hatte der Anilinspiegel immer wieder vollkommen seinen ursprünglichen Stand erreicht. Da sich nun ein Ausschlag von 0·1 mm oder ± 0·00025 mm Quecksilber noch sehr deutlich beobachten lässt, so kann man sagen, dass die hervorgebrachte Druckdifferenz bei einer Temperaturerhöhung von 60° kleiner ist als 0·00025 mm Quecksilber.

Diese Versuchsergebnisse sind also sehr beruhigend und sagen aus, erstens: dass das Wattsche Prinzip praktisch vollkommen richtig ist, und zweitens: dass sich mit dem Mikromanometer eine Genauigkeit von 0·00025 mm Quecksilber erreichen lässt.

7. Beobachtungen.

In folgenden Tabellen sind einige Resultate zusammengestellt, welche mit dem Mikromanometer im ersten Stadium erhalten sind, d. h. mit einem Apparat, an welchem noch einige Hähne sich vorfanden, die später durch Quecksilberverschlüsse ersetzt wurden.

Die angewandten Stoffe waren chemisch rein; das zur Darstellung der Lösungen verwandte Wasser war zweimal destilliert und wurde in gut gereinigten Kolben von Jenaglas aufbewahrt.

Die Konzentration der Lösungen wurde nach Beendigung der Versuche bestimmt nach der Methode von Andreae[1]).

Die mit dem Kathetometer abgelesenen Ausschläge wurden mit Hilfe des oben bestimmten Empfindlichkeitsfaktors und Temperaturkoëffizienten durch Umrechnung auf mm Quecksilber von 0° miteinander vergleichbar gemacht.

Jeder Versuch wurde sechsmal wiederholt in kürzeren oder längeren Zwischenräumen (einige Tage). Abweichungen grösser als 0·2 mm = ± 0·00050 mm Quecksilber konnten nicht konstatiert werden.

Aus der gefundenen Dampfspannungserniedrigung wurde erst die molekulare Dampfspannungserniedrigung (p_m) und dann mittels der Formel von van't Hoff $\left(i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}\right)$ der Wert von i berechnet, wobei $p_{w_0} = 4{\cdot}62$ gesetzt wurde.

Es sei hier noch erwähnt, dass für den Fall mässig verdünnter Lösungen i nicht mehr als Dissociationsfaktor angesehen werden kann, doch als eine Grösse, deren Bedeutung uns heute noch unbekannt ist.

Tabelle 1.

Konzentration in g-Mol auf 1000 H_2O	$p_w - p_s$ in mm Hg von 0°	p_m in mm Hg von 0°	i
	NaCl.		
0·0881	0·01223	0·139	1·67
0·1768	0·02477	0·140	1·69
0·3559	0·05026	0·141	1·70
0·8854	0·12646	0·143	1·718
1·8228	0·26757	0·147	1·765
2·1927	0·33406	0·153	1·832
4·6362	0·78345	0·169	2·032

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 456 (1884).

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm Hg von 0°	p_m in mm Hg von 0°	i
	H_2SO_4.		
0·0497	0·00819	0·165	2·0
0·2496	0·04204	0·168	2·03
0·5042	0·08713	0·173	2·08
1·1143	0·21057	0·184	2·215
2·1795	0·44246	0·203	2·441
	KOH.		
0·0999	0·01399	0·140	1·68
0·1663	0·02321	0·140	1·68
0·3346	0·04986	0·149	1·79
0·4237	0·06454	0·152	1·83
1·1912	0·19505	0·164	1·969
2·5995	0·48440	0·186	2·241
	$CuSO_4$.		
0·2452	0·01585	0·065	0·8
0·4938	0·03276	0·066	0·80
0·9961	0·06790	0·068	0·820
1·2162	0·09656	0·079	0·955
	Rohrzucker.		
0·0849	0·00705	0·083	1·0
0·1729	0·01439	0·083	1·00
0·2834	0·02366	0·084	1·00
0·7791	0·06485	0·083	1·001
1·8821	0·17453	0·093	1·115

Aus der Tabelle 1. für $NaCl$, H_2SO_4, KOH und $CuSO_4$ geht deutlich hervor, dass im Gegensatz zu dem, was man erwartet haben würde, p_m und i mit steigender Konzentration zunehmen, wobei noch zu bemerken ist, dass i bei $CuSO_4$ immer kleiner als 1 ist.

Für Rohrzucker ergiebt sich aus dieser Tabelle, dass der Wert von i nur im letzten Versuch um wenig von 1 abweicht, im übrigen aber sehr konstant ist.

Die 1897 publizierten Resultate Dietericis[1]) für $NaCl$, H_2SO_4 und Rohrzucker sind in folgender Tabelle 2. zusammengestellt, während zum Vergleich auch meine Zahlen aufgenommen sind. —

Tabelle 2. siehe S. 398.

Wie ersichtlich, ist die qualitative Übereinstimmung der Resultate von Dieterici und mir eine sehr gute, während quantitativ noch ziemlich grosse Differenzen vorliegen.

Hinsichtlich des Minimums bei H_2SO_4 bei der Konzentration 0·087 beobachtet, sagt Dieterici folgendes:

[1]) Wied. Ann. **62, 616** (1897).

Tabelle 2.

Dieterici		Smits	
Konzentration in g-Mol auf 100 g H_2O	p_m in mm Hg von 0°	Konzentration in g-Mol auf 100 g H_2O	p_m in mm Hg von 0°
	NaCl.		
0·0732	0·121	0·0881	0·139
0·154	0·131	0·1768	0·140
0·294	0·146	0·3559	0·141
0·454	0·144	0·8854	0·143
0·964	0·147	1·8228	0·147
	H_2SO_4.		
0·0542	0·144	0·0497	0·165
0·0871	0·127	0·2496	0·160
0·1088	0·145	0·5042	0·173
0·1771	0·143	1·4113	0·184
0·224	0·156	2·1795	0·203
0·263	0·159		
0·350	0·159		
0·436	0·167		
0·892	0·177		
	Rohrzucker.		
0·166	0·067	0·0849	0·083
0·255	0·078	0·1729	0·083
0·506	0·080	0·2834	0·084
0·991	0·080	0·7791	0·083
		1·8821	0·093

„Die Lösungen der Schwefelsäure zeigen eine deutliche Abnahme der molekularen Dampfspannungsverminderung mit der Verdünnung in dem Konzentrationsintervall 1 bis 0·1 g Mol; unterhalb dieser Verdünnung scheint wieder eine Zunahme einzutreten, indessen lässt sie sich aus den Dampfspannungsbeobachtungen allein nicht sicher konstatieren, und ich würde die Zahlen überhaupt nicht mitgeteilt haben, wenn nicht die Gefrierpunktsbeobachtungen von Loomis[1]) und Ponsot[2]) auch eine Zunahme der molekularen Gefrierpunktsverminderung bei grösserer Verdünnung als 0·1 g Mol ergeben."

Auf Veranlassung einer Kritik von Abegg[3]) hat Dieterici[4]), wie schon in der Einleitung mitgeteilt wurde, seine Versuche nochmals wiederholt mit einem neuen Apparat, mit welchem für *NaCl*, H_2SO_4 und Rohrzuckerlösungen folgende Resultate erhalten wurden.

---

[1]) Wied. Ann. **51**, 500—524 (1894); **57**, 465—629 (1896); **60**, 523—547 (1897).

[2]) Recherches sur les congelations. Gauthier et Villars, Paris 1896.

[3]) Wied. Ann. **64**, 500—505 (1898).

[4]) Ann. Phys. Chem. **27**, 4 (1898).

Tabelle 3.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	p_m in mm Hg
$NaCl$.	
0·0690	0·152
0·0976	0·156
0·1500	0·150
0·2176	0·148
0·2996	0·1505
0·4900	0·1515
0·9788	0·1515
H_2SO_4.	
0·0624	0·168
0·1106	0·180
0·1472	0·167
0·2323	0·168
0·4483	0·171
0·9505	0·177
Rohrzucker.	
0·1506	0·084
0·2653	0·084
0·4993	0·087
1·0122	0·0905

Vergleichen wir diese letzten Resultate Dietericis mit seinen früheren, so sehen wir, dass erstens p_m viel weniger stark mit der Konzentration wächst, und zweitens, dass der absolute Wert von p_m bedeutend gestiegen ist. Während er früher für 0·154 g Mol $NaCl$ $p_m =$ 0·131 fand, findet er jetzt für die Konzentration 0·150 $p_m = 0{\cdot}150$. Diese Differenz ist nicht allein einem Fehler in dem Empfindlichkeitsfaktor zuzuschreiben, da die Prozentzunahme bei den verschiedenen Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4 und Rohrzucker nicht gleich bleibt.

Der hohe Wert von p_m, besonders für $NaCl$-Lösungen, kam mir so wunderbar vor, dass ich mich entschloss, einige Versuche zu wiederholen.

Inzwischen stellte Herr Prof. Jahn mir brieflich die Frage, ob ich sicher wäre, dass meine Lösungen vollkommen luftfrei waren, und schlug mir vor, einige Versuche zu wiederholen, nachdem die Lösungen im luftleeren Raume bis zur Hälfte des ursprünglichen Volums eingedampft waren.

Dieses wurde erreicht durch die Kugeln mit Wasser, resp. Lösung, nachdem der ganze Apparat so viel wie möglich mit der automatischen Quecksilberluftpumpe luftleer gepumpt worden war, mit einem der mit Schwefelsäure gefüllten Kolben in Verbindung zu bringen.

Bei grosser Luftverdünnung nimmt H_2SO_4 sehr schnell den Wasserdampf auf, und weil das Wasser und die Lösung Zimmertemperatur $\pm 20^0$ hatte, und die Kugeln fortwährend stark geschüttelt wurden, fand eine sehr schnelle Verdampfung statt, infolge deren das Wasser und die Lösung sich stark abkühlten. Um dem Gefrieren vorzubeugen, wurden die Kugeln mit der Hand erwärmt. Auf diese Weise wurde jede Lösung ca. bis zur Hälfte eingedampft, worauf man beim Schütteln den eigentümlichen Klang des „Wasserhammers" hören konnte. Einige vorläufige Versuche lieferten schon den Beweis, dass Dieterici einen Fehler gemacht haben muss bei der Bestimmung des Empfindlichkeitsfaktors, denn ich fand für p_m annähernd dieselben Werte als früher, wie sich aus den wenigen in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen leicht ergiebt.

Tabelle 4.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	p_m in mm Hg
0·25770	0·141
1·0307	0·142
1·6078	0·144

Um mit grösserer Sicherheit feststellen zu können, ob p_m fortwährend auch bei den grösseren Verdünnungen mit der Konzentration abnimmt oder vielleicht einen Minimumwert erreicht, habe ich schliesslich alle Hähne wegfallen lassen, und hat der Apparat die oben beschriebene Form angenommen. Weiter habe ich das Bad von konstanter Temperatur folgendermassen abgeändert. Während früher das Bad von 0^0 aus einem dickwandigen, hölzernen Gefäss bestand, welches mit einem Eisbrei ausgefüllt war, kam jetzt folgende Einrichtung in Anwendung.

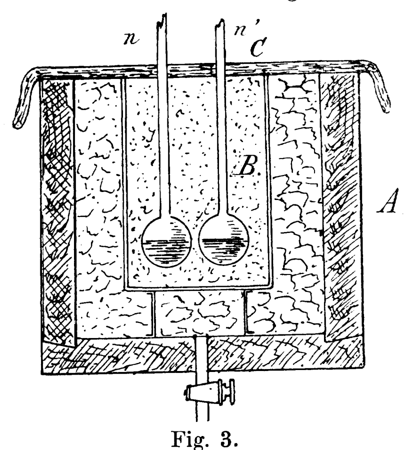


Fig. 3.

Das Bad besteht aus zwei Gefässen A und B; das kleinere Kupfergefäss B ist auf Füsschen in dem grösseren hölzernen Gefäss A aufgestellt. Die Entfernung der beiden Gefässe ist überall ungefähr 6 cm. Das Gefäss B, welches die zwei Kugeln mit Wasser und der Lösung enthält, ist mit einem Brei feinem Eis und Wasser beschickt worden, so dass man in der Lage ist, die Kugeln gut schütteln zu können. Zum

Schutze gegen Wärmezufuhr wird der Raum zwischen A und B mit Stückchen Eis ausgefüllt. Am Boden des Gefässes A ist eine Öffnung angebracht, durch welche das Wasser ablaufen kann. Weiter sind beide Gefässe mittels zwei wollener Tücher gut abgeschlossen.

Zur Kontrolle der guten Wirkung dieses Bades wurden folgende Versuche angestellt. Erstens wurde untersucht, ob eine Abkühlung des herausragenden Rohres n, resp. n' auf 0^0 einen Einfluss auf den Stand des Manometers hätte. Es ergab sich, dass augenblicklich eine kleine Druckabnahme konstatiert werden konnte, welche aber innerhalb einer Minute durch Verdampfung wieder vollkommen zum Verschwinden kam.

Die Grösse der abgekühlten Oberfläche war also genügend. Zweitens wurde nachgewiesen, dass eine wahrnehmbare Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kugeln nicht besteht.

Dieses geschah folgenderweise: Beide Kugeln wurden mit Wasser beschickt und in das Bad von konstanter Temperatur gestellt. Jetzt wurde also Wasser mit Wasser verglichen. Es ergab sich hierbei, dass die Ablesung des Manometers vollkommen dieselbe war, als beim Abschluss der beiden Kugeln, während beide Hälften des Manometers miteinander in Verbindung standen. Da 0·1 mm Ausschlag im Manometer ($= \pm$ 0·00025 mm Quecksilber) sich noch deutlich beobachten liess, so hat der Versuch den Beweis geliefert, dass die Temperaturdifferenz zwischen beiden Kugeln kleiner ist als $0{\cdot}0006^0$, denn bei 0^0 kommt 0·001 mm Quecksilber mit $0{\cdot}0025^0$ überein.

Nach diesen vorläufigen Beobachtungen wurden mit grösster Sorgfalt Versuche angestellt mit Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4, KNO_3 und Rohrzucker, welche folgende Resultate ergaben:

Tabelle 5.

Konzentration in g-Mol auf 100 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm Hg von 0^0	p_m in mm Hg von 0^0	i
	$NaCl$.		
0·0591	0·00[illegible]79	0·149	1·79
0·0613	0·00939	0·146	1·76
0·1077	0·01541	0·143	1·72
0·4527	0·[illegible]6[illegible]00	0·141	1·70
0·4976	0·06987	0·141	1·70
1·08[illegible]8	0·15484	0·1432	1·723
1·2521	0·18014	0·1439	1·730
	H_2SO_4.		
0·0951	0·01604	0·169	2·03
0·1208	0·0[illegible]8[illegible]3	0·156	1·87
0·42[illegible]5	0·06755	0·1603	1·93
0·9762	0·16754	0·1716	2·063

Konzentration in g-Mol auf 100 g H_2O	$p_w - p_s$ in mm Hg von 0°	p^m in mm Hg von 0°	i
	KNO_3.		
0·0400	0·00611	0·153	1·84
0·1450	0·01504	0·131	1·58
0·5997	0·06932	0·1156	1·39
0·9288	0·10071	0·1084	1·304
	Rohrzucker.		
0·0500	0·00242	0·084	1·0
0·1723	0·01479	0·086	1·03
0·4541	0·03972	0·087	1·05
1·0089	0·09074	0·090	1·08

Aus diesen Tabellen ergiebt sich, dass p_m bei $NaCl$ und H_2SO_4-Lösungen einen Minimumwert erreicht, welcher für $NaCl$ bei $\pm$ 0·5 Molen und für H_2SO_4 bei $\pm$ 0·1 Mol auftritt.

Das Bestehen dieser Minima kann als sehr wahrscheinlich angenommen werden, weil in den Konzentrationen, in welchen sie auftreten, die Grösse der Genauigkeit genügt, um den Verlauf von p_m sicherzustellen.

Was den absoluten Wert von p_m und i anbelangt, so ist folgendes zu bemerken. Bei der Konzentration 1 g Mol $NaCl$ z. B. betrug der Ausschlag des Manometers $\pm$ 60 mm, da nun die Unsicherheit beim Ablesen 0·1 mm beträgt, ist der Fehler in p_m und damit auch in i bei dieser Konzentration etwa 0·17 %. Dieser Fehler nimmt natürlicherweise mit der Verdünnung zu; bei 0·1 g Mol beträgt derselbe $\pm$ 1·7 % und bei 0·05 g Molen $\pm$ 3 %. Es leuchtet also ein, dass die Bedeutung des absoluten Wertes von p_m und i für die grösseren Verdünnungen relativ klein ist.

Hinsichtlich der Versuche an KNO_3-Lösungen ist zu bemerken, dass diese eine Ausnahme bilden, da hier p_m und i mit der Verdünnung zunimmt und wie ersichtlich in ausserordentlich starkem Masse.

Die Untersuchung an Rohrzuckerlösungen gab ein sehr schwaches Ansteigen von i mit der Konzentration; bei den früheren Versuchen trat dieses weniger deutlich hervor.

In folgender graphischen Darstellung sind für die drei typischen Körper $NaCl$, KNO_3 und Rohrzucker (H_2SO_4 zeigt denselben Charakter als $NaCl$) die Dampfspannungserniedrigungen und die Werte von i als Funktionen der Konzentration eingetragen. Die Dampfspannungskurve für $NaCl$ zeigt einen Inflektionspunkt bei $\pm$ 0·5 Molen, welcher dem Minimum der i-Kurve entspricht.

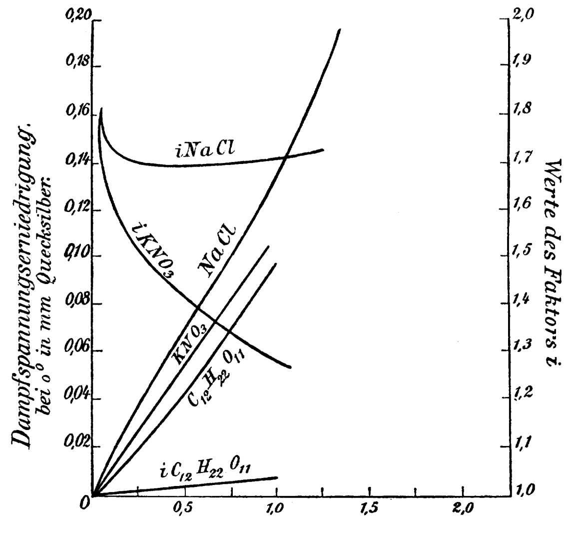


Fig. 4.

Vergleichen wir jetzt die neuen Versuchsergebnisse von Dieterici und von mir, so ergiebt sich folgendes:

Tabelle 6.

Dieterici		Smits	
Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	p_m in mm Hg von 0°	Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	p_m in mm Hg von 0°
	NaCl.		
0·0690	0·152	0·0591	0·149
0·0976	0·156	0·0643	0·146
0·1500	0·150	0·1077	0·143
0·2176	0·148	0·1426	0·142
0·2996	0·1505	0·4527	0·141
0·4900	0·1515	0·4976	0·141
0·9788	0·1515	1·0808	0·1432
		1·2521	0·1439
	H_2SO_4.		
0·0624	0·168	0·0951	0·169
0·1106	0·180	0·1208	0·156
0·1472	0·167	0·4215	0·1603
0·2323	0·168	0·9762	0·1716
0·4483	0·171		
0·9505	0·177		
	Rohrzucker.		
0·1506	0·084	0·0509	0·084
0·2653	0·084	0·1723	0·086
0·4993	0·087	0·4541	0·087
1·0122	0·0905	1·0089	0·090

Ausgenommen die schon erwähnten Minima, welche Dieterici nicht mit Sicherheit hat konstatieren können, wahrscheinlich durch die kleinere Empfindlichkeit seines Apparates, sind unsere Resultate in qualitativer Übereinstimmung. Seine p_m-Werte für $NaCl$ und H_2SO_4 sind hinsichtlich meiner Ergebnisse zu hoch ausgefallen; diejenigen für Rohrzucker dagegen sind mit den meinigen in quantitativer Übereinstimmung, woraus sich ergiebt, dass der durch Dieterici gemachte Fehler sich nicht allein in den Konstanten seines Apparates befindet.

Da ein Vergleich der hier erwähnten Resultate mit den Versuchsergebnissen der Gefrierpunktsbestimmung erst in einem späteren Abschnitt durchgeführt werden soll, bitte ich den Leser, jetzt seine Aufmerksamkeit auf folgendes zu richten.

§ II. Dampfspannungs- und Siedepunktsbestimmungen von mässig verdünnten Lösungen bei etwa 100°.

1. Einleitung.

Das eigentümliche Resultat, mit dem Mikromanometer erhalten, war für mich eine Veranlassung, auf anderem, indirektem Wege die Dampfspannungserniedrigung von Lösungen zu bestimmen.

Da es sich bei meinen Versuchen allein um den Verlauf dieser Grössen handelte, so schien es mir zulässig, statt bei 0° bei einer anderen Temperatur die Dampfspannung des reinen Wassers und der Lösung miteinander zu vergleichen. Erstens habe ich mein Ziel zu erreichen versucht durch Bestimmung der Druckdifferenzen, welche zwischen dem Drucke über siedendem Wasser und siedender Salzlösung existieren müssen, damit ihre Siedepunkte gleich seien.

Der Manostat[1]) stellte mich in die Lage, den Druck in einem gewissen Raum zwischen bestimmten Grenzen um einen willkürlichen Betrag zu ändern und alsdann auf 0·5 mm Wasser konstant zu halten. Mittels dieses Apparates konnte ich also durch Abänderung des Druckes über der Salzlösung erreichen, dass alle Lösungen den gleichen Siedepunkt zeigten.

Zur genauen Ablesung der Druckerniedrigung siedet neben der Salzlösung reines Wasser unter demselben Druck. Aus der Erniedrigung der Siedetemperatur des reinen Wassers konnte die Spannungsdifferenz berechnet werden, welche natürlich mit der Dampfspannungserniedrigung der Lösung übereinstimmt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 339 (1900).

Zweitens habe ich nicht die Dampfspannungserniedrigung, sondern die Siedepunktserhöhung bestimmt. In diesem Falle wurde der Druck über Wasser und Lösung während der ganzen Serie konstant gehalten. Das Thermometer, welches sich im siedenden Wasser befand, lieferte sodann eine Kontrolle für das gute Arbeiten des Manostats.

2. Vorläufige Versuche.

Bei meinen vorläufigen Versuchen habe ich vielerlei Methoden erprobt. Zuerst gebrauchte ich den Apparat von Beckmann[1]), wobei ich auf Schwierigkeiten stiess.

Erstens fand ich, dass die Angabe des Thermometers nicht vollkommen unabhängig war von der Intensität der Erwärmung, hauptsächlich infolge fehlerhaften Zurückfliessens des Lösungsmittels in die siedende Flüssigkeit. Zweitens wurde ein ungenügendes Vorbeugen der Wärmestrahlung beobachtet. Drittens stiess ich auf eine Schwierigkeit, welche nicht verursacht wurde durch einen konstruktiven Fehler des Beckmannschen Apparates, sondern durch eine Erscheinung, welche sich nicht leicht aufheben lässt. Diese war folgende.

Der Stand des Thermometers zeigte sich abhängig von der Stelle, welche das Quecksilbergefäss des Thermometers in der Flüssigkeitssäule einnahm. Auf diese Erscheinung hat, glaube ich, niemand bis dahin die Aufmerksamkeit gelenkt, und doch ist dieses, wie sich weiter zeigen wird, ein Faktor, welchem man unter bestimmten Umständen Rechnung zu tragen hat.

Ohne Zweifel sind eine Anzahl bis jetzt mitgeteilter Resultate fehlerhaft, weil man den genannten Faktor übersehen hat.

Es leuchtet ein, dass die beobachtete Erscheinung ihre Erklärung findet in der statischen Druckdifferenz zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsschichten, aber dass diese Erscheinung so deutlich in kochendem Wasser oder in einer kochenden Salzlösung hervortritt, wunderte mich sehr, da während des Siedens die Flüssigkeit durch aufsteigende Dampfblasen sich stets in Bewegung befindet.

Die Temperaturdifferenz zwischen zwei Wasserschichten einer kochenden Wassersäule, welche 1 cm voneinander entfernt sind, muss theoretisch $+0{\cdot}036^0$ betragen. Experimentell fand ich dafür Werte, zwischen $0{\cdot}015$ und $0{\cdot}030^0$. Ein Verstellen des Thermometers hatte bei einer niedrigen Stellung in der Flüssigkeitssäule einen geringeren

[1]) Diese Zeitschr. 8, 223 (1891).

Einfluss als bei einer höheren Stellung. Dieses lässt sich erklären, wenn man überlegt, dass in den unteren Flüssigkeitsschichten die aufsteigenden Dampfblasen grösser sind, als in den höheren, so dass unten die Mischung nicht so unvollkommen ist wie oben.

In jedem Falle zeigte sich, dass die Mischung während des Siedens gar nicht hinreichte, um die Temperaturdifferenz zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsschichten ganz aufzuheben.

Nach der Methode von Beckmann wandte ich die Methode von S. Sakarai[1]) an, weil die Resultate von W. Landsberger[2]), der die Methode von Sakarai zur Bestimmung des Molekulargewichtes in einigermassen abgeänderter Form anwandte, mir Vertrauen einflössten. Bei dem Versuch zeigte es sich aber, dass auch die Genauigkeit dieser Methode für meinen Zweck nicht ausreichte.

Weiter kamen die Methoden von H. B. Hite[3]) und H. C. Jones[4]) in Anwendung. Es ist beiden gelungen, Apparate herzustellen, welche beim Gebrauch bestimmter Lösungsmittel sehr befriedigende Resultate liefern. Sie haben auch darauf geachtet, dass erstens dafür Sorge getragen werden muss, dass die Kondensationsflüssigkeit nicht sogleich mit dem Thermometer in Berührung kommt. Die Methode von Jones verdient ohne Zweifel den Vorzug über derjenigen von Hite; erstens wegen ihrer Einfachheit, und zweitens, weil sie auch bei Lösungsmitteln mit höheren Siedepunkten bessere Resultate giebt.

Als ich aber die Methode von Jones kontrollierte mit Wasser als Lösungsmittel, bekam ich keine genauen Resultate. Mit dieser Methode arbeitend, konnte ich wohl erreichen, dass eine Verstellung des Thermometers wenig Einfluss auf den Siedepunkt ausübte, weil das Quecksilbergefäss des Thermometers ganz von Metall umgeben ist, aber deutlich war dagegen der Einfluss zu sehen, welcher die Intensität der Erhitzung auf den Siedepunkt ausübte. Weiter machte ich die Erfahrung, dass die Methode von S. L. Bigelow[5]) mit elektrischer Erhitzung bei Nichtelektrolyten sehr gute Resultate ergeben kann, wenn der Platindraht nicht spiralförmig aufgewunden ist, sondern ausgezogen gelassen wird. Zieht man den Draht also durch ein *U*-förmiges Röhrchen, so kommen die Dampfblasen nicht mit dem Quecksilbergefäss des Thermometers in Berührung, sondern steigen an beiden Seiten des Thermo-

---

[1]) Journal of the Chem. Society **63**, 495.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 423.

[3]) Americ. Chem. Journ. **17**, 507.

[4]) Diese Zeitschr. **31**, 114 (1899).

[5]) Americ. Chem. Journ. **22**, 280.

meters in die Höhe. In dieser Weise arbeitend, ist der Siedepunkt bei Anwendung von derselben Anzahl Ampères stets derselbe. Für Elektrolyte ist diese Methode, wie auch Bigelow bemerkt, nicht zu gebrauchen, infolge der stattfindenden Elektrolyse.

Meine Versuche, durch Erhitzung mit einer siedenden Flüssigkeit einen konstanten Siedepunkt zu erhalten, waren erfolglos.

Ich nahm Flüssigkeiten mit verschiedenen Siedepunkten zwischen 105 und 183°, bekam aber auch auf diesem Wege keinen konstanten Siedepunkt.

Ich fasste deshalb den Entschluss, einen neuen Siedeapparat anfertigen zu lassen mit dem Zweck, die ersten zwei genannten Schwierigkeiten, welchen ich bei dem Apparat von Beckmann gegenüber gestanden hatte, zu umgehen, aber mit der Überzeugung, dass die dritte Schwierigkeit sich nicht überwinden liess.

Da die Erfahrung lehrt, dass eine Flüssigkeit in einem Metallgefäss mit unebener Innenwand leichter siedet, als in einem gläsernen Gefäss, oder, m. a. W., dass ohne besondere Vorsichtsmassregeln schon die Überhitzung in einem Metallgefäss kleiner ist, als in einem gläsernen, liess ich ein silbernes Gefäss anfertigen von folgender Konstruktion.

3. Beschreibung des neuen Siedeapparats.

Die eigentlichen Siedegefässe bestehen aus silbernen Cylindern, welche an einer Seite geschlossen sind. Diese Cylinder haben eine Höhe von 20 und einen Durchmesser von 6 cm. Boden und Seitenwand bestehen aus einem Stücke. Wie man aus umstehender Zeichnung (Fig. 5) ersieht, ist der silberne Cylinder oben geschlossen durch einen Deckel, wodurch der gläserne Kühler A und das Thermometer C gehen. Dieser Kühler, in der Figur gekürzt gezeichnet, hat einen Durchmesser von 1 cm und reicht in den Cylinder bis auf eine Entfernung von 2 cm vom Boden. Dieses Rohr ist am unteren Ende zugeschmolzen und an der Seite, welche von dem Thermometer abgewendet ist, mit drei Öffnungen versehen, jede von 1 cm Lumen. Gerade unter dem Deckel befindet sich in diesem Rohr, dem Thermometer zugewendet, eine ovale Öffnung von 2·5 cm Länge. Die unteren Öffnungen führen den kondensierten Dampf in die siedende Flüssigkeit zurück, indem die obere ovale Öffnung zur Abführung des Wasserdampfes dient. Das Thermometer, welches mit einem kleinen Kautschukring versehen ist, kann mittels einer Schraube in den Deckel befestigt werden. Der zweite kleine silberne Kühler B ist 1·5 cm weit und kann oben durch eine Schraube abgeschlossen werden. Durch diesen Kühler werden die betreffenden Salze u. s. w.

in den Apparat gebracht. Zwei von diesen Apparaten befinden sich in einem kupfernen Wasserbade mit zwei cylinderförmigen Öffnungen, welche vom Boden bis zum Deckel reichen. Die Ränder der Deckel von den beiden silbernen Cylindern ruhen auf dem Deckel des kupfernen Wasserbads, welches 22 cm hoch ist. Die Böden der silbernen Cylinder reichen also nicht ganz bis zum Boden des kupfernen Wasserbads. Letzteres hat einen Diameter von 24 cm und enthält ausser den soeben genannten cylinderförmigen Öffnungen noch zwei Öffnungen im Deckel, eine derselben dient zur Einführung eines Thermometers, die andere zur Einführung des Kühlrohres eines grossen Kühlers. Die Anordnung des Apparats ist in Figur 6 abgebildet. Die beiden Kühler A und A' sind mittels der Kautschukröhren a und a' mit dem T-Stück verbunden, indem letzteres mittels des Rohres m mit dem Manostaten in Verbindung gesetzt werden kann.

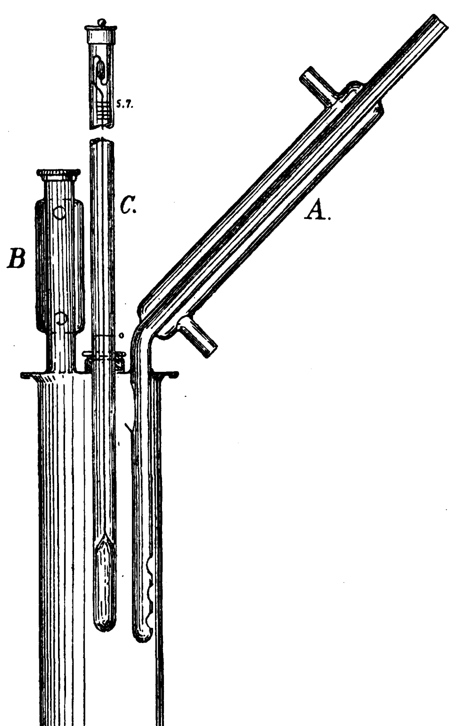


Fig. 5.

Die Erhitzung des Wasserbads findet mittels zweier kleiner leuchtender Flammen statt und die der silbernen Siedegefässe mittels zweier Bunsenbrenner, deren Flammen so gestellt sind, dass sie gerade den Boden der Cylinder berühren. Bezüglich der Einrichtung des Manostats, muss ich noch mitteilen, dass ich statt des Aspirators eine Wasserstrahlluftpumpe angewendet habe. Zur beliebigen Druckeinstellung brachte ich in der Saugleitung die folgende Einrichtung an, welche aus einem Cylinderglas besteht, das mittels eines doppelt durchbohrten Korkes abgeschlossen ist. In der einen Öffnung befindet sich eine der Röhren von einem T-Stück; in die andere Öffnung ist ein langes gläsernes Rohr angebracht, welches sich mit einiger Reibung in dem Kork auf und ab bewegen lässt. Weiter ist das Cylinderglas fast ganz mit Wasser gefüllt. Bringt man das T-Stück in Verbindung mit der Saugleitung der Wasserstrahlluftpumpe, so kann man sehr leicht das

Saugen regulieren, indem man das lange gläserne Rohr mehr oder weniger tief in das Wasser einsenkt. Diese Einrichtung arbeitet sehr regelmässig und bequem und verdient zu meinem Zweck den Vorzug über einen Aspirator.

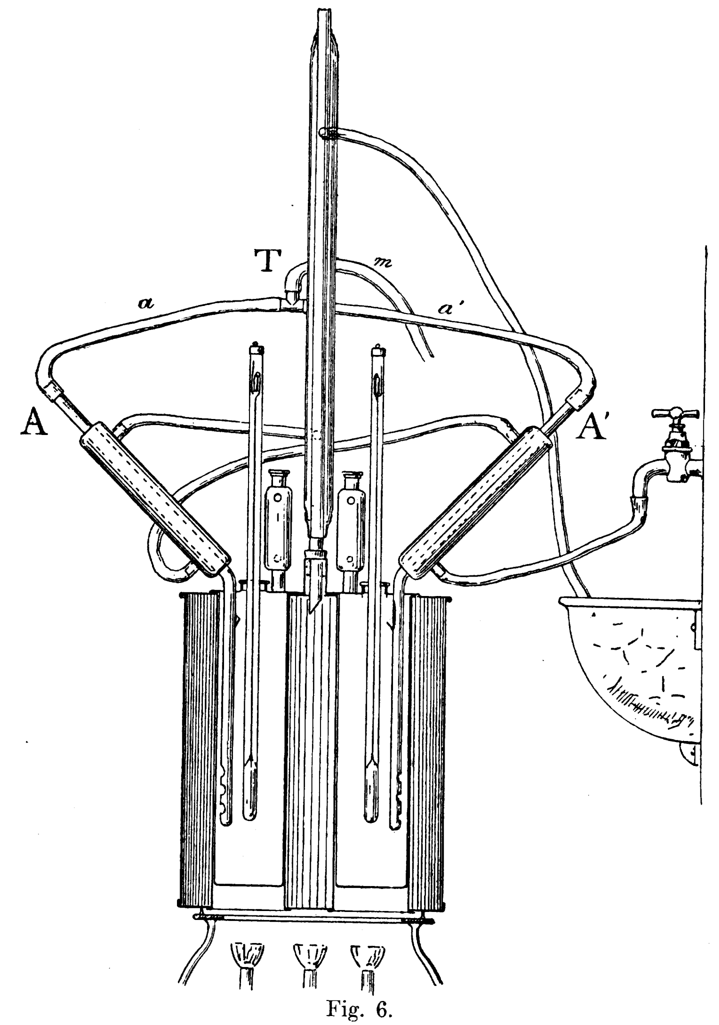


Fig. 6.

4. Vorläufige Beobachtungen mit dem neuen Apparat.

Erstens musste ich ermitteln, welcher Stoff in die silbernen Cylinder gebracht werden musste zur Vorbeugung einer Überhitzung.

Die ersten Experimente machte ich mit Granaten, aber diese gaben nicht das gewünschte Resultat, weil Überhitzung in dieser Weise nicht ganz und gar überwunden werden konnte.

Es stellte sich als wünschenswert heraus, einen spezifisch leichten Stoff anzuwenden. Ich nahm darum Emailschrot und einige silberne Tetraëder. Mit diesem Füllmaterial erhielt ich sehr befriedigende Resultate. Bei konstantem Druck blieb auch der Siedepunkt des Wassers auf 0·002° konstant. Zusatz einer grossen Menge von Emailschrot hatte keinen Einfluss auf den Siedepunkt.

Zweitens wollte ich wissen, inwiefern die Angaben des Thermometers von der Höhe der Flüssigkeitskolumne oberhalb des Quecksilberreservoirs abhängig war. Beim Versuch zeigte sich, dass ein Verstellen des Thermometers um 1 cm eine Abweichung im Stande desselben veranlasste von 0·010—0·030°. Fügte ich Wasser hinzu, und zwar in solcher Menge, dass die Höhe der Wassersäule sich um 1 cm erhöhte, so ward eine Temperaturänderung beobachtet, welche immer grösser war als diejenige, welche infolge eines Verstellens des Thermometers um 1 cm entstand, aber die Temperaturänderung war immer geringer als 0·030°. Dies lässt sich daraus erklären, dass in dem letzten Versuch das Quecksilbergefäss des Thermometers in derselben Flüssigkeitsschicht bleibt, indem man bei dem ersten Versuch das Quecksilberreservoir in eine Flüssigkeitsschicht brachte, in welcher die Mischung eine andere war als in derjenigen, in welcher es sich zuerst befand. Dass auch bei diesen silbernen Siedegefässen eine Änderung im Stande des Thermometers eine Änderung der Anzeige zur Folge hatte und wohl ungefähr in demselben Masse, wie ich bei den gläsernen Siedegefässen konstatierte, ist nicht auffallend, wenn man überlegt, dass die Siedegefässe einen Durchschnitt von 6 cm haben. Auf sehr geringer Entfernung von der Wand wird es möglich sein, den Einfluss der Leitfähigkeit des Silbers zu beobachten, aber es ist einleuchtend, dass in einer Entfernung von 3 cm von der Wand dieser Einfluss nicht mehr merkbar ist. Auch bei diesen Siedegefässen fand ich, dass je tiefer man in die Flüssigkeit kommt, je geringer die Temperaturdifferenz ist zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsschichten. In der folgenden Tabelle ist das Thermometer A jedesmal 1 cm verstellt, während das Thermometer B stets denselben Stand einnahm (S. 411).

Aus dieser Tabelle ist zugleich zu ersehen, dass, wenn das Thermometer 3 cm höher gestellt war, das Quecksilberreservoir sich im Dampfe befand.

Es leuchtet ein, dass wenn man verschiedene Konzentrationen erhalten will durch Zufügung von Salz zum Wasser, resp. zur Lösung, man zuvor bestimmen muss, wie gross bei diesem Stande des Thermometers der Einfluss von einer bestimmten Zunahme der Flüssigkeits-

Tabelle 7.

Ablesungen der Thermometer.

A.		B.
1·610		2·100
1·598	1 cm höher	2·100
1·610	1 cm niedriger	2·099
1·598	1 cm höher	2·100
1·578	2 „ „	2·100
1·553	3 „ „	2·099
1·550	4 „ „	2·100
1·550	5 „ „	2·100
1·550	4 „ „	2·099
1·552	3 „ „	2·099
1·576	2 „ „	2·099
1·598	1 „ „	2·099
1·610	0 „ „	2·099

kolumne über dem Quecksilberreservoir des Thermometers ist, um später, wenn es nötig ist, eine Korrektion anbringen zu können. Wenn man mehr konzentrierte Lösungen untersuchen will, so ist es wünschenswert, die Korrektion zu umgehen, indem man nacheinander gleiche Mengen Lösung in den Apparat bringt. Ein Verstellen des Thermometers muss natürlich jedenfalls verhütet werden.

Drittens stellte ich, um die zwei Beckmannschen Thermometer miteinander vergleichen zu können, den folgenden Versuch an.

In die beiden Siedegefässe wurde destilliertes Wasser gebracht und der Siedepunkt des Wassers, welches in beiden Gefässen unter konstantem Druck siedete, abgelesen. Darauf wurde der Manostat auf einen anderen Druck eingestellt, wodurch die Thermometer $\pm$ 0·5° sanken. Nach einigen Minuten wurden beide Thermometer wieder genau abgelesen u. s. w. Dieser Versuch wurde bei verschiedenen Drucken wiederholt und gab folgende Resultate.

Tabelle 8.

Ablesung Thermometer I	Ablesung Thermometer II	Differenz der Ablesungen
I. 1·457	1·195	0·262
0·884	0·622	0·262
II. 2·658	2·076	0·582
2·058	1·474	0·584
III. 2·090	1·508	0·582
1·614	1·030	0·584
IV. 1·610	2·100	0·490
1·285	1·775	0·490

Das Resultat war sehr befriedigend; bei einer Temperatursenkung von $\pm 0.5^{0}$ betrugen die Ablesungsdifferenzen von beiden Thermometern höchstens 0.003^{0}.

Viertens wurde ermittelt, ob auch eine grössere Erhitzung Einfluss auf den Siedepunkt ausübte. Beim Versuch zeigte sich der Siedepunkt vollständig unabhängig von der Höhe der Flammen.

5. Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Der Versuch wurde folgenderweise ausgeführt. Anfangs brachte ich in beide Siedegefässe destilliertes Wasser und Emailschrot mit silbernen Tetraëdern. Das Gefäss, worin später Salz aufgelöst werden sollte, wurde mit einer abgewogenen Wassermenge beschickt. Darauf wurde zum Erhitzen geschritten und die Wasserleitung angesetzt. Siedet das Wasser, sowohl in dem kupfernen Wasserbad wie in dem silbernen Cylinder, so wurde die Flamme unter dem Wasserbad kleiner gedreht und diejenige unter den silbernen Gefässen reguliert. Mittels des Kautschukschlauchs *m* wurden dann die silbernen Cylinder mit dem Manostaten in Verbindung gesetzt und letzterer in Wirkung gebracht. Zur Bestimmung des Druckes, welche während des Versuches in dem Apparat herrschte, wurde das Barometer und das Wassermanometer des Manostats abgelesen.

Nach einer Viertelstunde wurden die beiden Thermometer mittels einer Lupe abgelesen und die Verbindung mit dem Manostaten unterbrochen. Der Brenner unter dem Siedegefäss, in welchem Salz aufgelöst werden musste, wurde jetzt entfernt und ein schneller Wasserstrom durch den kleinen Kühler geführt. Jetzt konnte die Schraubenmutter des kleinen Kühlers ohne Gefahr für Verdampfen entfernt werden. Durch die Öffnung dieses kurzen Kühlers wurde sodann eine abgewogene Menge Salz dem Wasser zugesetzt, worauf der Kühler wieder abgeschlossen wurde. Den Brenner stellte ich jetzt wieder unter das Siedegefäss und liess das Wasser einige Minuten durch den kleinen Kühler fliessen, um kleine Teilchen festen Stoffs, welche vielleicht noch hängen geblieben waren, mit dem kondensierten Wasser abzuwaschen. Nach einiger Zeit wurden die Siedegefässe wieder mit dem Manostaten in Verbindung gesetzt, welcher so eingestellt wurde, dass der Siedepunkt der Salzlösung derselbe war, wie zuvor derjenige des Wassers, und die beiden Thermometer von Zeit zu Zeit abgelesen. Die Senkung, welche das Thermometer, das sich in dem kochenden Wasser befand, erfahren hatte, kam sodann überein mit der Dampfspannungserniedrigung der Lösung bei der Temperatur der Salzlösungen. In dieser Weise arbeitend, siedeten also alle Salzlösungen bei derselben Temperatur.

Wie schon gesagt, blieb bei Bestimmung der Siedepunktserhöhung der Druck über dem Wasser und der Lösung während der ganzen Serie konstant.

Anfangs kamen beide Methoden zur Anwendung. Als ich aber im Laufe der Versuche bemerkte, dass die Genauigkeit der Siedemethode grösser war als diejenige der Dampfspannungserniedrigung, wurde weiter allein die Siedemethode durchgeführt.

Die Genauigkeit der Dampfspannungsmethode wurde hauptsächlich hierdurch beeinträchtigt, dass man zur Berechnung der Dampfspannungserniedrigung eine Tabelle von Regnault[1]) über die Maximaldampfspannung des Wassers mit 0·1° ansteigend anwenden muss. — Es leuchtet ein, dass man in dieser Weise Fehler macht; erstens weil die Tabelle nicht vollkommen richtig ist, und zweitens, weil man interpolieren muss. Der Wert von i, welcher mittels der Dampfspannungsmethode bestimmt ist, kann also nicht sehr genau sein. Zur Bestimmung von i mittels der Siedemethode hat man allein durch einen konstanten Wert zu dividieren. Infolge dieser Berechnung kann i also nur höchstens einen konstanten Fehler einschliessen.

Bei $NaCl$-Lösungen kamen beide Methoden, bei den anderen Lösungen aber kam allein die Siedemethode zur Anwendung.

Die Resultate, mit Lösungen von $NaCl$, KCl und KNO_3 erhalten, sind in folgenden Tabellen 9 und 10 angeführt. Bei $NaCl$ ist zwischen jeder der verschiedenen Serien der Manostat auf einen anderen Druck eingestellt.

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass, gerade wie mit dem Mikromanometer bei 0° gefunden wurde, auch bei 100° der Faktor i bei $NaCl$ und ebenfalls bei KCl einen Minimumwert erreicht zwischen den Konzentrationen 0·1 und 0·5 Mol. Bei KNO_3 nimmt i auch bei 100° schnell mit der Verdünnung zu.

Tabelle 9.

NaCl.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Wahrgenommene Siedepunktserniedrigung des reinen Wassers	Berechnete Dampfspannungserniedrigung bei 99·424° in mm Hg	i
0·0500	0·048	1·27	1·89
0·0750	0·073	1·94	1·93
0·1001	0·093	2·47	1·84
0·5001	0·468	12·41	1·85
1·0000	0·965	25·37	1·89

[1]) Mémoires de l'Acad. **21**, 632.

Tabelle 10.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Siedepunktserhöhung der Lösung	Molekulare Siedepunktserhöhung	i
		NaCl.	
	Siedepunkt des reinen Wassers = 99·424°.		$t = 5{\cdot}18°$[1])
0·0500	0·050	10·00	1·93
0·0750	0·075	9·99	1·93
0·1001	0·096	9·60	1·85
0·5001	0·471	9·42	1·82
1·0000	0·968	9·68	1·869
2·0798	2·120	10·20	1·969
	Siedepunkt des reinen Wassers = 99·793°.		$t = 5{\cdot}19°$
0·0500	0·049	9·81	1·89
0·1000	0·095	9·50	1·83
0·5000	0·472	9·44	1·82
0·7497	0·717	9·56	1·84
1·0000	0·970	9·70	1·869
	Siedepunkt des reinen Wassers = 99·61°.		$t = 5{\cdot}19°$
0·0506	0·049	9·68	1·87
0·10115	0·096	9·48	1·83
0·50566	0·479	9·47	1·82
1·0112	0·979	9·68	1·865
		KCl.	
	Siedepunkt des reinen Wassers = 99·695°.		$t = 5{\cdot}19°$
0·0504	0·050	9·93	1·91
0·1008	0·091	9·03	1·74
0·5037	0·455	9·03	1·74
1·0074	0·926	9·19	1·771
		KNO_3.	
	Siedepunkt des reinen Wassers = 99·691°.		$t = 5{\cdot}19°$
0·0499	0·051	10·21	1·97
0·0998	0·095	9·52	1·83
0·4991	0·450	9·02	1·74
0·7486	0·648	8·65	1·67
0·9981	0·858	8·57	1·651

6. Versuche mit einem neuen gläsernen Siedeapparat mit Dampfdruckleitung.

Später habe ich noch einmal versucht, ob es auch möglich wäre, beim Gebrauch eines einfachen gläsernen Siedeapparats Zahlen zu erhalten, welche für die meisten Zwecke eine genügende Genauigkeit bieten.

---

[1]) t = mol. Siedepunktserhöhung berechnet aus der Formel von van't Hoff $t = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{w}$.

Zwei Fehlerquellen mussten umgangen werden: erstens Überhitzung und zweitens eine merkbare Ausstrahlung. Eine Lösung sieden zu lassen ohne Überhitzung wird ohne Zweifel am leichtesten erreicht, indem man das Lösungsmittel in dieselbe in Dampfform einleitet. Diese Methode ist, wie schon gesagt, von Landsberger[1]) angewandt worden zur Bestimmung des Molekulargewichts. Da ich bei Wiederholung der früheren Bestimmungen mit dem Apparat von Landsberger bemerkte, dass es grösstenteils die Ausstrahlung war, welche die Resultate weniger genau machte, so liess ich einen Apparat anfertigen, in welchem diese Ausstrahlung in einfacher Weise auf ein Minimum reduziert werden konnte[2]).

Das Siedegefäss A (180 mm lang und 30 mm Durchmesser), an welches unten ein nach oben gebogenes enges Röhrchen a (3 mm) und oben ein weiteres Rohr b angeschmolzen ist, befindet sich in einem Kolben B mit langem, weitem Halse (50 mm Durchmesser), welches seinerseits oben mit einem Seitenrohr C versehen ist. Nachdem der Kolben B zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, wird das Siedegefäss A mit $\pm$ 25 ccm mittels zwei halben Korken in dem Kolben B luftdicht befestigt. Der Apparat wird sodann auf ein Kupferdrahtnetz gestellt und mittels eines Argandbrenners erhitzt.

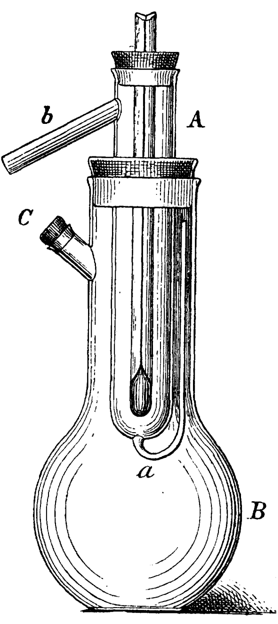


Fig. 7.

Siedet das Wasser, so schliesst man das Seitenrohr C, und der Wasserdampf geht durch das Rohr a, sodann durch die Lösung und verlässt schliesslich den Apparat durch das Rohr b.

Solange das Wasser in dem Siedegefäss den Siedepunkt noch nicht erreicht hat, findet eine sehr merkbare Kondensation des Wasserdampfes statt. Nach ein oder zwei Minuten ist der Siedepunkt schon erreicht, welcher einige Zeit hindurch praktisch konstant bleibt.

Eine nicht zu grosse Verstärkung des Wasserdampfstromes hat beim Wasser keinen Einfluss auf die Angabe des Thermometers. Befindet sich dagegen eine Lösung in dem Apparat, so kann man in diesem

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 422 (1889).

[2]) Als ich noch mit meinem Versuche beschäftigt war, beschrieb H. W. Mc Coy, Amer. Chem. Journ. April 1900 einen Siedeapparat, der dem von mir ausgedachten sehr ähnlich ist.

Falle ein Sinken des Thermometers beobachten. — Diese Erscheinung beruht auf Folgendem: Wasserdampf von 100° kann eine Lösung, welche z. B. bei 105° siedet, infolge der bei der Kondensation freigewordenen latenten Verdampfungswärme bis zum Siedepunkt erhitzen; doch da die Dampfblasen die Temperatur von 100° besitzen, werden sie beim Berühren das Thermometer abkühlen, und je intensiver dieser Wasserdampfstrom ist, um so grösser wird die Abkühlung sein.

Um diesen Fehler zu eliminieren, brachte ich in das Siedegefäss einen Cylinder aus Platindraht, dessen Durchmesser etwas kleiner war als das des Siederohres. Diese Anordnung hat den erwünschten Erfolg; der Dampf war nicht mehr mit dem Thermometer in Berührung, infolgedessen hat ein Verstärken des Dampfstromes auch keinen Einfluss auf die Angabe des Thermometers.

Erhitzt man eine wässerige Lösung durch Einleiten von Wasserdampf von 100°, so beobachtet man erst ein schnelles und dann ein langsames Ansteigen der Temperatur. Nach einigen Minuten ist der Siedepunkt erreicht, und das Thermometer bleibt 3 bis 4 Minuten unverändert stehen, um nachher wieder langsam herab zu sinken.

Es leuchtet ein, dass die Konzentration, welche die Lösung besitzt zur Zeit, wenn der Siedepunkt $1^1/_2$ bis 2 Minuten konstant gewesen, diejenige ist, welche mit der abgelesenen Maximumtemperatur am meisten übereinstimmt. Nachdem also der Siedepunkt $1^1/_2$ bis 2 Minuten konstant gewesen ist, muss der Versuch unterbrochen werden.

Der Versuch wird nun auf folgende Weise ausgeführt. Hat man den Siedepunkt des Wassers bestimmt, so wird das Seitenrohr C geöffnet, und man giebt, nachdem das Thermometer entfernt ist, eine gewogene Menge Salz in den Apparat.

Ist das Thermometer wieder an seine Stelle gebracht, so wird C wieder geschlossen, und nach Eintreten des Siedens liest man jede 15 Sekunden die Temperatur ab. Ist dieselbe konstant geworden, und ist sie es während $1^1/_2$ Minuten geblieben, so wird C geöffnet, das Siedegefäss aus dem Kolben B genommen und das Röhrchen b mit einem Kautschukpfropfen verschlossen.

Das Siedegefäss mit Thermometer wird sodann auf die Wage gebracht und nach Abkühlung auf 0·01 g genau gewogen. Während des Abkühlens kann Wasserdampf nicht entweichen, da fortwährend Luftblasen durch das Röhrchen a in das Siedegefäss dringen. Hat man vorher das Siedegefäss + Thermometer leer gewogen, so kann man die Konzentration der untersuchten Lösung berechnen.

Hierbei ist noch folgendes zu bemerken.

Bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Wassers sieht man den Siedepunkt fortwährend langsam ansteigen. Bei meinem Apparat betrug diese Ansteigung in 25 Minuten 0·01°. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der fortwährenden Zunahme der Höhe der Wassersäule infolge der Kondensation des Wasserdampfes; nimmt die Höhe der Wassersäule zu, so steigt der hydrostatische Druck und damit der Siedepunkt.

Da ich Lösungen verschiedener Konzentration erhalten wollte, indem ich Salz löste in dem Wasser, von welchem vorher der Siedepunkt bestimmt war, wodurch die Höhe der Flüssigkeitssäule vermehrt, war es allerdings notwendig zu bestimmen, welche Temperaturansteigung einer gewissen Höhenzunahme der Flüssigkeitssäule entsprach.

Ich machte darum eine Reihe Siedepunktsbestimmungen an reinem Wasser, wobei ich systematisch die Höhe der Flüssigkeitssäule abänderte. Es stellte sich heraus, dass eine Temperatursteigerung von 0·01° einer Höhenzunahme von 10 mm entspricht.

Die Theorie erfordert für 10 mm Wasser von 100° eine etwa dreifache Siedepunktserhöhung. Die Erklärung dieser Differenzen liegt in der starken Mischung der siedenden Flüssigkeit, durch welchen Umstand wie ersichtlich, die von der Theorie erforderte Steigerung nicht erreicht werden kann.

Dass in dem Siedeapparat vollkommene Mischung stattfand, zeigte eine Untersuchung über die Temperatur der verschiedenen Flüssigkeitsschichten.

Den Anlass zu dieser Untersuchung gab folgende Erscheinung: Es stellte sich nämlich heraus, dass, wenn das Thermometer 1 cm tiefer oder weniger tief in die siedende Flüssigkeit gesenkt wurde, eine Temperaturschwankung von $\pm$ 0·005° konstatiert werden konnte. Musste man hieraus ableiten, dass die Temperatur verschiedener Schichten eine andere war, oder war die Erklärung zu finden in der Höhenänderung der Flüssigkeitssäule durch Einsenken des Thermometers verursacht?

Folgender Versuch beantwortete diese Frage.

Erstens wurde der Einfluss einer gemessenen Höhenzunahme der Wassersäule bestimmt, während das Thermometer unverändert stehen blieb, und dann wurde der Versuch wiederholt, während das Thermometer stets gleich tief in die Flüssigkeit eingetaucht war. Beide Versuche lieferten vollkommen übereinstimmende Resultate, woraus sich schliessen liess, dass die Temperatur der verschiedenen Flüssigkeitsschichten der stark bewegten siedenden Flüssigkeit dieselbe war.

Aus Obigem geht hervor, dass eine Höhenvermehrung der Flüssig-



keitssäule einen Einfluss auf den Siedepunkt ausübt, der nicht vernachlässigt werden darf. Bei Anwendung dieser Methode wird man also gezwungen, durch Messung der Höhenzunahme sich zu überzeugen, ob eine Korrektion angebracht werden muss.

Die Resultate mit diesem Apparat sind etwas weniger genau als die mit den silbernen Siedegefässen erhaltenen, doch ohne Zweifel ist, wie man weiter unten sehen kann, die Genauigkeit gross genug, um den eigentümlichen Verlauf der molekularen Siedepunktserhöhung bei den verschiedenen Salzen beobachten zu können.

Resultate.

Tabelle 11.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Siedepunktserhöhung der Auflösung	Molekulare Siedepunktserhöhung t_m	i
		$NaCl$.	
0·0617	0·065	10·5	2
0·1277	0·119	9·4	1·81
0·5590	0·520	9·3	1·79
1·1180	1·122	10·04	1·931
		$NaNO_3$.	
0·0462	0·044	9·52	1·83
0·0852	0·080	9·39	1·81
0·4448	0·398	8·95	1·72
0·8630	0·771	8·88	1·71
		$Ba(NO_3)_2$.	
0·0461	0·065	14·10	2·71
0·0868	0·104	12·10	2·33
0·4233	0·466	11·01	2·12
0·8890	0·911	10·25	1·97
		$Sr(NO_3)_2$.	
0·0429	0·050	11·66	2·24
0·0848	0·098	11·56	2·22
0·4142	0·493	11·90	2·29
0·9005	1·094	12·15	2·34
		$AgNO_3$.	
0·0473	0·044	9·29	1·79
0·0908	0·087	9·25	1·78
0·4409	0·382	8·66	1·67
0·9146	0·741	8·10	1·56
		$Pb(NO_3)_2$.	
0·0474	0·070	14·76	2·84
0·0869	0·090	10·35	1·99
0·4174	0·418	10·01	1·93
0·8793	0·824	9·37	1·80

Das Gesamtresultat meiner Siedepunktsbestimmungen ist also Folgendes:

Bei $NaCl$, KCl und $Sr(NO_3)_2$ erreicht die molekulare Siedepunktserhöhung ein Minimum in dem Konzentrationsintervall 0·1—0·5 Mol. Bei KNO_3, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ dagegen wurde ein andauerndes Sinken der molekularen Siedepunktserhöhung mit steigender Konzentration beobachtet.

Für die untersuchten Fälle stimmen also die bei 100° erhaltenen Resultate mit denjenigen, welche mit dem Mikromanometer bei 0° erhalten wurden, qualitativ überein.

In nebenstehender graphischen Darstellung (Fig. 8) sind gerade wie bei den Dampfspannungsbestimmungen für $NaCl$ und KNO_3 die Siedepunktserhöhungen nebst den Werten von i als Funktion der Konzentration eingetragen. Beide Salze, $NaCl$ und KNO_3, vertreten auch hier zwei verschiedene Kategorien. Der Inflektionspunkt in der Siedekurve von $NaCl$ im Konzentrationsintervall 0·1—0·5 Mol entspricht dem Minimum in i bei derselben Konzentration.

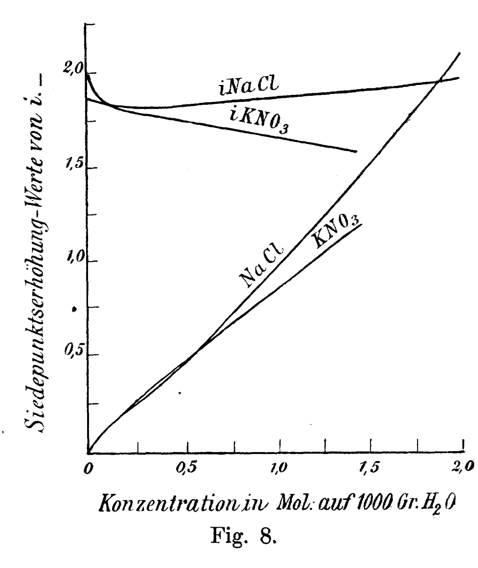


Fig. 8.

7. Siedepunktserhöhungen bei grösseren Konzentrationen.

Hinsichtlich der älteren Versuchsergebnisse kann mitgeteilt werden, dass schon Le Grand [1]) bei konzentrierten Lösungen von $NaCl$, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 denselben Verlauf gefunden hat, als ich für mässig verdünnte Lösungen beobachtet habe. Dieses ergiebt sich leicht aus folgender Tabelle 12 (Seite 420).

Auch Landsberger [2]) hat vor einigen Jahren bei $NaCl$-Lösungen in dem Konzentrationsintervall 1—2 Mole eine Zunahme der molekularen Siedepunktserhöhung mit der Konzentration beobachtet, woraus er aber den ganz unrichtigen Schluss zog, dass „die angeführten Zahlen für

[1]) Ann. Chim. Phys. **53**. — Pogg. Ann. **37**.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 452 (1898).

27*

Tabelle 12.

g $NaCl$ auf 100 g H_2O	g KCl auf 100 g H_2O	g $NaNO_3$ auf 100 g H_2O	g KNO_3 auf 100 g H_2O	Siedepunkts-erhöhung
7·7	9·0	9·3	12·2	1°
13·4	17·1	18·7	26·4	2
18·3	24·5	28·2	42·2	3
23·1	31·4	37·9	59·6	4
27·7	37·8	47·7	78·3	5
31·8	44·2	57·6	98·2	6
35·8	50·5	67·7	119·9	7
39·7	56·9	77·9	140·6	8
		88·3	163·0	9
		98·8	185·9	10
		109·5	209·2	11
		120·3	233·0	12
		131·3	257·6	13
		142·4	283·3	14
		153·7	310·2	15
		165·2		16
		176·8		17
		188·6		18
		200·5		19
		212·6		20

Natriumchlorid lehren, dass die Dissociation in wässerigen Lösungen mit steigender Konzentration fortschreitet“.

Neulich publizierte Kahlenberg[1]) eine grosse Anzahl Versuchsergebnisse mit der Siedemethode erhalten. Er untersuchte hauptsächlich konzentrierte Lösungen und fand dabei manches, was ich bei mässig verdünnten Lösungen schon früher gefunden und oben erwähnt habe.

Er fand nämlich bei Lösungen von $NaCl$, KCl, KBr, KJ, $MgCl_2$ und $BaCl_2$, dass in dem Konzentrationsintervall $\pm 0{\cdot}2 - \pm 5$ Mol. die molekulare Siedepunktserhöhung fortwährend mit der Konzentration zunahm, während dagegen bei Lösungen von $HgCl_2$, $KClO_3$, KNO_3 und $AgNO_3$ bis zu sehr hohen Konzentrationen das Umgekehrte der Fall war. — Ausgenommen die von mir erwähnten Minima, welche durch Kahlenberg nicht beobachtet wurden, wahrscheinlich wegen der geringeren Empfindlichkeit seines Apparates, sind seine Resultate für die Konzentrationen, welche auch ich untersuchte, mit den von mir erhaltenen in qualitativer Übereinstimmung.

Wie ich erwähnt habe, behält t_m für $NaNO_3$ und KNO_3 auch in konzentrierten Lösungen denselben Verlauf wie in verdünnten; ein Minimum scheint also auch bei grösseren Konzentrationen hier nicht aufzutreten.

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 339 (1901).

Bei den konzentrierteren Lösungen ist jedoch die bis jetzt befolgte Methode der Konzentrationsberechnung nicht geeignet, um den Verlauf der Siedepunktskurve in ihrem ganzen Umfang zu übersehen, da nach derselben diese Kurve bis ins Unendliche fortläuft. Daher habe ich für drei Salze die vorhandenen Data noch derweise umgerechnet, dass die Konzentration ausgedrückt wird in Molen Salz auf 100 Molen Wasser + Salz. Hier stellt die Konzentration 100 also das wasserfreie Salz dar.

Es leuchtet ein, dass bei sehr verdünnten Lösungen diese Weise der Konzentrationsbezeichnung ohne Einfluss ist auf den Charakter der Siedekurve, wohl aber kann dieses für grössere Konzentrationen der Fall sein.

Die Umrechnungen sind durchgeführt für $NaCl$, $NaNO_3$ und KNO_3; deren Resultate in folgender Tabelle niedergelegt sind.

Tabelle 13.

	x = Konzentration auf 100 Mol: total	$T' - T$	$\frac{T' - T}{x}$
	NaCl.		
Smits	0·08991	0·049	0·5450
	0·17966	0·095	0·5288
	0·8919	0·472	0·5292
	1·3314	0·717	0·5385
	1·7680	0·970	0·5486
Kahlenberg	3·2766	2·157	0·6583
	6·5956	4·560	0·6914
Le Grand	10·884	8·00	0·7350
	$NaNO_3$.		
Smits	0·0832	0·044	0·5291
	0·1531	0·080	0·5224
	0·7942	0·398	0·5012
	1·5295	0·771	0·5040
Le Grand	3·8088	2·0	0·5251
	7·4288	4·0	0·5384
	14·161	8·0	0·5649
	23·168	14·0	0·6043
	31·044	20·0	0·6443
	KNO_3.		
Smits	0·0897	0·051	0·5836
	0·1793	0·095	0·5298
	0·8903	0·450	0·5054
	1·3295	0·648	0·4874
	1·7647	0·858	0·4862
Kahlenberg	2·5647	1·207	0·4706
	5·6711	2·577	0·4544
	11·179	4·677	0·4184
Le Grand	24·850	10·0	0·4024
	29·299	12·0	0·4096
	35·558	15·0	0·4218

Es ergiebt sich hieraus, dass $\frac{T'-T}{x}$ bei $NaCl$ einen Minimum Wert erreicht in etwas niedriger Konzentration als t_m.

Bei $NaNO_3$ zeigt $\frac{T'-T}{x}$ ein Minimum bei der Konzentration $x = \pm 0{\cdot}7942$, während t_m für dieses Salz kein Minimum erreichte.

Bei KNO_3 tritt ein Minimum des $\frac{T'-T}{x}$-Wertes erst bei der Konzentration 24·850 ein, während t_m auch für dieses Salz kein Minimum zeigte.

Dass in der Siedekurve, welche für kleine Konzentrationen ihre konkave Seite der Konzentrationsaxe zuwendet (und dieses ist wahrscheinlich immer der Fall), im Gebiete der grösseren Konzentrationen ein Inflektionspunkt auftreten muss, ergiebt sich leicht aus einer graphischen Darstellung. Hier ist z. B. die Siedekurve von KNO_3 graphisch dargestellt.

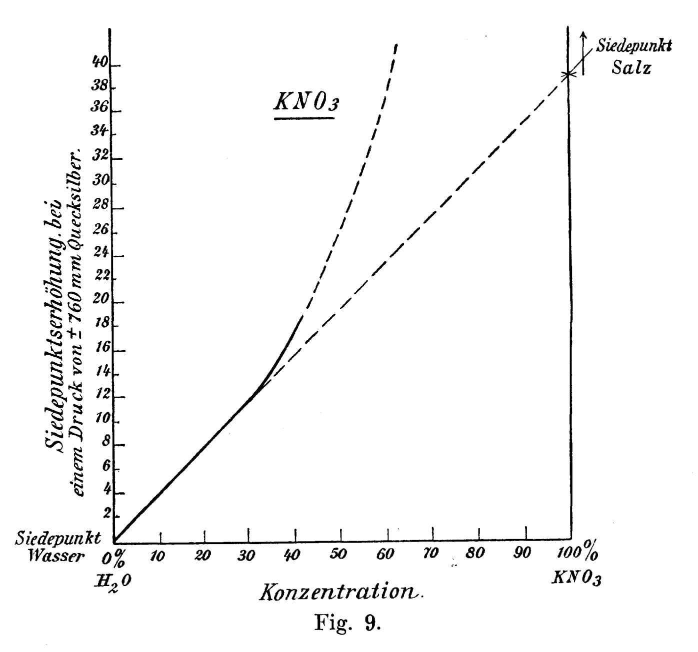


Fig. 9.

Wenn die Siedekurve ihre Richtung vorbei der Konzentration 25 nicht änderte, würde sie unterhalb 140° bereits die Temperaturaxe für 100 % KNO_3 erreichen, und wäre diese Temperatur der Siedepunkt von KNO_3. — KNO_3 schmilzt aber erst bei $\pm$ 332°; der Siedepunkt liegt also sehr viel höher. Die Siedekurve muss rechts in dem Siedepunkte enden, also muss die Siedekurve irgendwo einen Inflektionspunkt haben.

Sehr wahrscheinlich wird bei allen Körpern die Siedekurve bei grösseren Konzentrationen ihre konvexe Seite der Konzentrationsaxe zuwenden, um endlich in dem Siedepunkt des höchst schmelzenden Körpers zu enden. Bei atmosphärischem Druck ist dieser Punkt meistens wohl nicht zu erreichen; bei höherem Drucke dagegen wäre es möglich, die ganze Siedekurve festzulegen.

Am Ende des experimentellen Teiles muss ich noch kurz einige Dampfspannungsbestimmungen erwähnen, welche von mir mit einem Öltensimeter zwischen 56 und 74° ausgeführt wurden. Es sei hier nur mitgeteilt, dass ich in dieser Weise in dem Konzentrationsintervall 0·5—1·0 Mol eine Zunahme der molekularen Dampfspannungserniedrigung mit der Konzentration beobachtet habe; in Übereinstimmung also mit meinem übrigen Versuche. Für kleinere Konzentrationen als 0·5 Mole war diese Methode jedoch nicht empfindlich genug.

§ III. Vergleich der Resultate, erhalten bei der Bestimmung der Dampfspannungsverminderung und Gefrierpunktserniedrigung von mässig verdünnten Lösungen.

Ich glaube, dass die hier erwähnten Untersuchungen über die Dampfspannungserniedrigung und Siedepunktserhöhung mit grösserer Genauigkeit als bis jetzt ein Bild geben von dem Verlauf des Faktors i für mässig verdünnte Lösungen.

Es wäre daher sehr interessant, diese Resultate mit genauen Beobachtungen, auf anderem Wege erhalten, zu vergleichen. Dieses ist nun leider nur teilweise möglich, da wir nur diejenigen Resultate miteinander vergleichen können, welche bei derselben Temperatur erhalten sind. Der Vergleich muss sich auf die Dampfspannungs- und Gefrierpunktsbestimmungen bei 0° beschränken, da sehr genaue Dampfspannungsbestimmungen bei 100° von mässig verdünnten Lösungen nicht vorliegen. Könnten wir auch hierüber verfügen, so wäre auch ein Vergleich mit den Siedepunktsbestimmungen möglich.

Nun wirft sich aber die Frage auf: „Können wir die Werte des van't Hoffschen i aus den Dampfspannungserniedrigungen berechnet auch bei mässig verdünnten Lösungen mit denjenigen aus den Gefrierpunktserniedrigungen erhaltenen vergleichen, ohne einen merkbaren Fehler zu machen“? Durch die Ableitungen von Herrn van Laar ist es möglich, diese Frage zu beantworten.

Herr van Laar[1]) hat unter Zugrundelegung der Lehre des thermo-

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 457 (1894).

dynamischen Potentials genaue Formeln abgeleitet für die Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, durch welche Anwendung die Möglichkeit geboten wird, die Resultate an Lösungen jeder Konzentration erhalten, quantitativ miteinander vergleichen zu können.

Wir werden darum zuerst die genaue Vergleichungsweise von Herrn van Laar anwenden und sodann den Vergleich mittels des van't Hoffschen i durchführen. Die Resultate werden uns dann zeigen, ob, und bis zu welcher Konzentration letztere einfache Methode angewendet werden kann, und zugleich werden wir dann sehen, ob die Übereinstimmung zwischen den Dampfspannungs- und Gefrierpunktsbestimmungen eine genügende ist oder nicht[1]).

Die Formel für die Dampfspannungserniedrigung lautet:

$$\log \frac{p_0}{p} = f - \log c, \tag{1}$$

p_0 = Dampfspannung des Lösungsmittels,
p = Dampfspannung der Lösung,
c = Konzentration $\frac{n}{N+n}$,
f ist ein Faktor, welcher für verdünnte Lösungen $= 0$ ist.

Für die Siedepunktserhöhung gilt:

$$\Delta\tau = \tau - \tau_0 = \frac{R\tau\tau_0}{W} (f - \log c), \tag{2}$$

τ und τ_0 sind die absoluten Siedepunkte des Lösungsmitels und der Lösung.
W = molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels,
R = Gaskonstante.

Für die Gefrierpunktserniedrigung haben wir die analoge Formel:

$$\Delta\tau = \tau_0 - \tau = \frac{R\tau\tau_0}{S} (f - \log c), \tag{3}$$

hier ist S = molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels.

Da f in den drei Formeln allein bei derselben Temperatur gleich ist, können wir z. B. für 0^0 die Beziehung finden zwischen der Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung.

Aus (1) und (3) folgt:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\Delta\tau}{\tau\tau_0} \cdot \frac{S}{R},$$

oder:

$$\log \frac{p_0}{p} = \Delta\tau \frac{S}{R\tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau}. \tag{4}$$

---

[1]) Ich danke Herrn van Laar hier nochmals für seine freundliche Unterstützung.

Betrachten wir jetzt Wasser als Lösungsmittel, so ist:

$$\frac{S}{R\tau_0^2} = \frac{1}{1{\cdot}863} \times \frac{18{\cdot}016}{1000},$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{\tau_0}{\tau_0 - \varDelta\tau} = \frac{1}{1 - \frac{\varDelta\tau}{\tau_0}} = 1 + \frac{\varDelta\tau}{\tau_0} + \cdots$$

Gleichung (4) wird also:

$$\log\frac{p_0}{p} = \frac{\varDelta\tau}{1{\cdot}863} \times \frac{18{\cdot}016}{1000}\left(1 + \frac{\varDelta\tau}{\tau_0} + \cdots\right). \tag{5}$$

Nun ist aber:

$$\log\frac{p_0}{p} = \log\frac{p_0}{p_0 - \varDelta p} = \log\frac{1}{1 - \frac{\varDelta p}{p_0}} =$$

$$= -\log\left(1 - \frac{\varDelta p}{p_0}\right) = \frac{\varDelta p}{p_0} + {}^1/_2\left(\frac{\varDelta p}{p_0}\right)^2$$

bei Vernachlässigung der höheren Exponenten.

Es ist also:

$$\frac{\varDelta p}{p_0} + {}^1/_2\left(\frac{\varDelta p}{p_0}\right)^2 = \frac{\varDelta\tau}{1{\cdot}863}\left(1 + \frac{\varDelta\tau}{\tau_0}\right) \times \frac{18{\cdot}016}{1000}. \tag{6}$$

Berechnen wir jetzt aus den Gefrierpunktsbestimmungen Raoults $\frac{\varDelta p}{p_0}$ mittels Gleichung (6), so bekommen wir für Rohrzucker folgendes:

Tabelle 14.

Rohrzucker.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	$\varDelta\tau$	$\frac{\varDelta\tau}{1{\cdot}863}$	$\frac{\varDelta\tau}{1{\cdot}863}\left(1+\frac{\varDelta\tau}{\tau_0}\right)$	$\frac{\varDelta p}{p_0} + {}^1/_2\left(\frac{\varDelta p}{p_0}\right)^2$	$\frac{\varDelta p}{p_0}$
0·0285	0·0532	0·02856	0·02857	0·000514	0·005147
0·0652	0·1230	0·06602	0·06605	0·001190	0·001189
0·1250	0·2372	0·1273	0·1274	0·002295	0·002292
0·2500	0·4806	0·2580	0·2585	0·004657	0·004646
0·5056	0·9892	0·5310	0·5329	0·009600	0·009554
1·0107	2·0897	1·122	1·130	0·02036	0·02015

Durch Multiplikation der Zahlen in der letzten Spalte mit $p_0 = 4{\cdot}62$ erhalten wir die Dampfspannungserniedrigungen, welche den Gefrierpunktserniedrigungen Raoults entsprechen.

Zum besseren Vergleich habe ich durch Interpolation die Dampfspannungserniedrigungen berechnet für die Konzentrationen, welche Raoult untersucht hat. Das Resultat ist in folgender Tabelle niedergelegt.

Tebelle 15.

Rohrzucker.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Δp in mm Hg Raoult	Δp in mm Hg Smits	Differenz	%
0.0285	0.00238	0.00240	+ 0.00002	+ 0.8
0.0652	0.00549	0.00557	+ 0.00008	+ 1.5
0.1250	0.01059	0.01072	+ 0.00013	+ 1.0
0.2500	0.02146	0.02167	+ 0.00021	+ 0.9
0.5056	0.04414	0.04446	+ 0.00032	+ 0.7
1.0107	0.09289	0.09090	— 0.00199	— 2.1

Die Übereinstimmung ist also sehr gut; die Differenzen übersteigen nicht den Beobachtungsfehler.

Wenden wir uns jetzt zu dem Vergleich mittels des i-Wertes von van't Hoff.

Nach van't Hoff können wir aus der Dampfspannungs- und Gefrierpunktserniedrigung den Faktor i berechnen mittels folgender Gleichungen:

$$i_D = \frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{N}{n} \tag{7}$$

und:

$$i_G = \Delta \tau \frac{S}{R \tau_0^2} \cdot \frac{N}{n}. \tag{8}$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \Delta \tau \frac{S}{R \tau_0^2}. \tag{9}$$

Diese Gleichung ist vollkommen richtig für unendlich verdünnte Lösungen, doch für nicht sehr verdünnte Lösungen ist dieses nicht mehr der Fall. Statt Gleichung (9) fand van Laar denn auch folgende Beziehung:

$$\log \frac{p_0}{p} = \Delta \tau \frac{S}{R \tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau},$$

oder:

$$\frac{\Delta p}{p_0} + {}^1\!/_2 \left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 = \Delta \tau \frac{S}{R \tau_0^2} \cdot \frac{\tau_0}{\tau}.$$

Für nicht sehr verdünnte Lösungen sind also beide Glieder der Gleichung (9) zu klein.

Wäre der Fehler in beiden Gliedern gleich gross, so würde er natürlich aus der Differenz von (7) und (8) wegfallen, und dann wäre es doch möglich, die Resultate nicht verdünnter Lösungen mittels (7) und (8) miteinander zu vergleichen.

Im letzteren Falle soll für alle Konzentrationen:

$$i_D = i_G$$

sein, und da:

$$i_D + {}^1\!/_2 \left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 \frac{N}{n} = i_G \frac{\tau_0}{\tau}$$

muss auch:
$$\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 \frac{N}{n} = i_G\left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1\right). \qquad (10)$$

Dieses ist aber für nicht sehr verdünnte Lösungen nicht der Fall, denn in diesem Falle gilt die Beziehung:
$$\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 \frac{N}{n} > i_G\left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1\right).$$

Für beinahe alle von mir untersuchten Rohrzuckerlösungen ist diese Ungleichheit jedoch so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Bei der Konzentration 1 Mol auf 1000 g H_2O wird sie aber bemerkbar. — Dieses ist leicht ersichtlich aus folgender Tabelle, wo die Werte von i aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, resp. Dampfspannungsverminderung berechnet sind, indem man diese Zahlen durch 1·863, resp. 0·08316 zu dividiert.

Tabelle 16.

Rohrzucker.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulare Dampfspannungs-verminderung	i		Differenz in %
			Raoult	Smits	
0·0284	1·8667	0·08421	1·004	1·013	+ 0·9
0·0652	1·8860	0·08543	1·013	1·027	+ 1·4
0·1250	1·8976	0·08576	1·020	1·031	+ 1
0·2500	1·9224	0·08668	1·033	1·042	+ 0·9
0·5056	1·9565	0·08761	1·050	1·057	+ 0·7
1·0107	2·0676	0·08994	1·110	1·082	— 2·5

Vergleichen wir die letzte Spalte der beiden letzten Tabellen, so ergiebt sich, dass erst bei der grössten Konzentration eine beträchtliche Differenz auftritt, und zwar von 0·4 %. Dieselben Berechnungen habe ich auch für $NaCl$-Lösungen durchgeführt und gefunden, dass sich auch dort erst bei der grössten Konzentration eine Differenz von 0·5 % ergiebt.

Berechnen wir für die Konzentration 1·0107 Mol Rohrzucker:
$$\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 \frac{N}{n} \quad \text{und} \quad i_G\left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1\right),$$

so finden wir:
$$\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)^2 \frac{N}{n} = 0{\cdot}012,$$

und:
$$i_G\left(\frac{\tau_0}{\tau} - 1\right) = 0{\cdot}008.$$

Addieren wir nun zu dem i-Werte Raoults 0·008 und zu demjenigen, welchen ich gefunden habe, 0·012, so ergiebt sich natürlicherweise wieder die Differenz 2·1 %.

Es hat sich also herausgestellt, dass man, ohne einen beträchtlichen Fehler zu machen, bei den erwähnten Stoffen, Rohrzucker und Kochsalz, die Resultate der Dampfspannungsverminderung und Gefrierpunktserniedrigung bis auf die Konzentration 1 Mol mittels des i-Wertes von van't Hoff vergleichen kann.

Für andere Stoffe kann die erwähnte Grenze natürlich bei einer anderen Konzentration liegen, und es empfiehlt sich im allgemeinen durch eine Berechnung für z. B. 1 Mol, sich zu überzeugen, ob ein Vergleich mittels i bis auf diese Konzentration noch hinreichend genau ist oder nicht.

Vergleichen wir jetzt die mit $NaCl$-Lösungen erhaltenen Resultate mittels des i-Wertes, so ergiebt sich folgendes[1]):

Tabelle 17.

NaCl.

Konzentration in g-Mol auf 1000 g H_2O	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulare Dampfspannungs-erniedrigung	i		Differenz in %
			Raoult	Smits	
0·0583	3·556	0·149	1·91	1·79	— 6·3
0·1179	3·458	0·143	1·86	1·72	— 7·5
0·2393	3·431	0·142	1·84	1·71	— 7·1
0·4887	3·428	0·141	1·840	1·70	— 7·6
1·0000	3·424	0·1431	1·838	1·723	— 6·3

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass nicht allein eine grosse Differenz in den absoluten Werten von i besteht, sondern auch, dass ein Minimum in den Resultaten Raoults nicht vorkommt.

Es lässt sich aber bezweifeln, ob in diesem Augenblick die Methode der Gefrierpunktserniedrigung schon ihre höchste Stufe der Genauigkeit erreicht hat.

Früher fand man, dass unterhalb der Konzentration 1 Mol die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und damit i ziemlich schnell mit der Verdünnung zunahm; jetzt nach vielen im Experiment eingeführten Verbesserungen hat sich das Resultat ein wenig abgeändert. — Raoult fand, wie wir gesehen haben, ein sehr langsames Ansteigen mit der Verdünnung; später fand Chroustchoff[2]) konstante Werte, und neulich publizierte Kahlenberg[3]) folgende Zahlen.

[1]) In Ermangelung genauer Gefrierpunktsbestimmungen an H_2SO_4- und KNO_3-Lösungen kann ein Vergleich für diese Stoffe leider nicht durchgeführt werden.

[2]) Compt. rend. **131,** 883 (1900).

[3]) Journ. Physik. Chem. **5,** 339 (1901).

Tabelle 18.

NaCl.

Konzentration in g-Mol auf 1000g H_2O	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulare Gefrier-punktserniedrigung	i
0·2043	0·693	3·393	1·82
0·4359	1·512	3·469	1·86
0·5077	1·750	3·447	1·85
0·6713	2·300	3·426	1·84
0·8400	2·866	3·412	1·83
0·9814	3·395	3·459	1·86

Ich glaube, dass die Geschichte darauf hinweist, dass man endlich auch mit der Gefriermethode ein Minimum finden wird, und ich schliesse diesen Abschnitt mit der Überzeugung, dass durch fortwährende Verbesserungen der Gefrierpunkts- und Dampfspannungsmethoden endlich die von der Theorie erforderte Übereinstimmung erhalten werden wird[1]).

§ IV. Die erhaltenen Resultate im Lichte der Dissociationstheorie von Arrhenius.

In einer Abhandlung mit der Aufschrift: „The theory of electrolytic dissociation as viewed in the light of facts recently ascertained", teilt Kahlenberg[2]) Resultate mit, welche er bei der Bestimmung der Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von nicht verdünnten Lösungen erhalten hat.

Er gelangte dabei zu dem Resultat, dass der Dissociationsgrad, welcher sich aus der Leitfähigkeit berechnet, in sehr vielen Fällen stark von demjenigen abweicht, welchen die zwei anderen Methoden ergeben.

Er fand unter anderem, dass verschiedene Salze, welche in wässeriger Lösung bei einer gewissen Konzentration nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode nicht allein keineswegs dissociiert, aber einigermassen polymerisiert sind, den elektrischen Strom leiten (Sulfate von *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Ni*, *Co*, *Fe* und *Cu*).

Wie schon erwähnt, fand er, noch in Übereinstimmung mit mir, dass in vielen Fällen die molekulare Siedepunktserhöhung mit der Konzentration zunimmt ($NaCl$, KCl, KBr, KJ, $MgCl_2$ und $BaCl_2$), während Jones, Chambers en Frazer[3]) bei $MgCl_2$ und $BaCl_2$ in dem Konzentrationsintervall 0·1—0·6 Mole Minima entdeckten.

Die molekulare Leitfähigkeit aber nahm bei allen erwähnten Salzen regelmässig mit wachsender Konzentration ab.

---

[1]) Eine grössere Genauigkeit hoffe ich zu erreichen mit dem Manometer von Lord Rayleigh. Diese Zeitschr. **37**, 713 (1901).

[2]) Loc. cit. [3]) Americ. Chem. Journ. **23**, 89. 5112 (1900).

Bei Untersuchungen an nicht wässerigen Lösungen hat sich ebenfalls herausgestellt, dass, obgleich eine Verbindung in Auflösung ein normales Molekulargewicht zeigt, die Lösung oft ein gewisses Leitvermögen besitzt.

Dieses Verhalten ist, wie Kahlenberg erwähnt, nachgewiesen worden bei Lösungen von $AgNO_3$ in Pyridin und Benzolnitril[1]) und ebenfalls bei Lösungen von CdJ_2, $LiCl$, NaJ, $HgCl_2$ und NH_4CNS in Aceton[2]). Auch wurde beobachtet, dass KJ, NaJ, RbJ, NH_4J und $KCNS$ in flüssiger SO_2 [3]) gelöst, den elektrischen Strom leiten, während das Molekulargewicht abnorm gross gefunden wurde.

Es ist wohl hauptsächlich auf Grund dieser Thatsache, dass Kahlenberg die Dissociationstheorie von Arrhenius als unhaltbar betrachtet. Aus dem Grunde, dass ich seine Auffassung nicht teile, habe ich hier seine wichtigsten Schwierigkeiten mitgeteilt.

Es sei erwähnt, dass Kahlenberg mit nicht verdünnten Lösungen experimentierte, während zur Prüfung der Dissociationstheorie, Untersuchungen, an sehr verdünnten Lösungen ausgeführt, unumgänglich nötig waren. Seine Resultate besitzen also in dieser Hinsicht absolut keine Beweiskraft.

In welcher Weise eine Abweichung von dem verdünnten Zustande sich wird geltend machen lassen, wissen wir nicht, doch auf Grund desjenigen, was ich bei $NaCl$, KCl und H_2SO_4 beobachtet habe, wo Minima der molekularen Dampfspannungserniedrigung und Siedepunktserhöhung bei $\pm$ 0·5 Molen und unterhalb dieser Konzentration eintreten, kommt der Gedanke auf, dass die Abweichung des verdünnten Zustandes schon bei diesen kleinen Konzentrationen von einem Einfluss begleitet ist, welcher so gross ist, dass selbst der Verlauf der molekularen Dampfspannungserniedrigung und Siedepunktserhöhung eine Änderung erfahren. Dass dieser Einfluss auch aufs innigste zusammenhängt mit der Beschaffenheit des Salzes, ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei $NaNO_3$, KNO_3 u. s. w. selbst bei sehr hohen Konzentrationen kein Minimum eintritt.

Dass im allgemeinen die Resultale aus der Leitfähigkeitsbestimmung von nicht sehr verdünnten wässerigen und nicht wässerigen Lösungen nicht stimmen mit denjenigen, welche auf anderem Wege gefunden worden sind, steht fest, doch nun gilt die Frage: „Welchen Schluss müssen wir hieraus ziehen?“ Muss er heissen: Die Leitfähigkeit von nicht sehr

[1]) Werner. Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, **1** (1897).

[2]) Dutoit, Friderich, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **19**, 334 (1898).

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

verdünnten Lösungen ist absolut kein Mass für den Dissociationsgrad, oder muss er lauten: Die Molekulargewichtsbestimmungen in nicht sehr verdünnten Lösungen geben nicht immer Aufschluss, ob ein Körper dissociiert ist oder nicht?

Ich glaube, dass wir den letzten Schluss ziehen müssen, und dass die Resultate darauf hindeuten, dass im allgemeinen in nicht sehr verdünnten Lösungen Ionen neben Polymerisations- oder Associationsprodukten bestehen und also miteinander im Gleichgewicht sein können.

Solange die Unrichtigkeit dieser Annahme noch nicht mit Sicherheit bewiesen ist, darf die Dissociationstheorie von Arrhenius, welche der Chemie so manche und wichtige Dienste geleistet hat, nicht verlassen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein neuer Apparat „Mikromanometer" gebaut, welcher geeignet ist, die Dampfspannungserniedrigung mässig verdünnter Lösungen bei 0° zu bestimmen. Mit grösster Sorgfalt wurden untersucht Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4, KNO_3 und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Bei $NaCl$- und H_2SO_4-Lösungen erreicht die molekulare Dampfspannungserniedrigung, p_m, einen Minimum Wert bei $\pm 0{\cdot}5$ Molen, während p_m bei KNO_3 mit steigender Konzentration schnell abnimmt und bei $C_{12}H_{22}O_{11}$ sehr langsam mit der Konzentration zunimmt.

Es wurde ein Vergleich mit den Resultaten Dietericis gemacht.

2. Nachdem die schon bekannte Siedemethode durchprobiert war, wurde ein neuer silberner Siedeapparat angefertigt, womit in Kombination mit dem Manostat eine Serie Siedepunktsbestimmungen von mässig verdünnten Lösungen bei etwa 100° ausgeführt sind. Untersucht wurden $NaCl$-, KCl- und KNO_3-Lösungen. Das Resultat war qualitativ mit demjenigen mit dem Mikromanometer erhalten in Übereinstimmung. Bei $NaCl$ und KCl erreicht die molekulare Siedepunktserhöhung, t_m, einen Minimum Wert bei $\pm 0{\cdot}3$ Molen, während t_m bei KNO_3-Lösungen fortwährend bei steigender Konzentration schnell abnimmt.

3. Es wurde noch ein neuer gläserner Siedeapparat konstruiert, wobei die Erhitzung mittels Dampfdurchführung stattfand. Mit diesem Apparat wurden untersucht Lösungen von $NaCl$, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$. Es wurde gefunden, dass die molekulare Siedepunktserhöhung, t_m, bei $NaCl$ und $Sr(NO_3)_2$ einen Minimum Wert erreicht in dem Konzentrationsintervall $0{\cdot}1 - 0{\cdot}5$ Molen, während bei den übrigen Salzen t_m bei steigender Konzentration schnell abnimmt.



4. Der Verlauf der totalen Siedekurve wurde besprochen und das allgemeine Auftreten eines Inflektionspunktes als sehr wahrscheinlich festgestellt.

5. Es wurden einige Dampfspannungsbestimmungen von *NaCl*-Lösungen mittels eines Öltensimeters zwischen 56 und 74° gemacht. Es ergab sich, dass dabei p_m zwischen 0·5 und 1·0 Mol fortwährend mit der Konzentration zunahm.

6. Bei *NaCl* und Rohrzucker wurden die Resultate bei der Bestimmung der Dampfspannungs- und Gefrierpunktserniedrigung (Raoult) miteinander verglichen mittels der Gleichungen von van Laar und mittels des i-Wertes der van't Hoffschen Formel.

7. Schliesslich wurde darauf hingewiesen, dass in diesem Augenblick kein Grund besteht, die Dissociationstheorie von Arrhenius auf Grund der Resultate von Gefrierpunkts-, Dampfspannungs- und Leitfähigkeitsbestimmungen zu verwerfen.

Am Ende dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor H. C. Dibbits meinen herzlichen Dank auszusprechen für die grosse Freigebigkeit, mit welcher mir alles zur Verfügung gestellt wurde, was ich bei meinen Versuchen nötig hatte.

Ganz besonders bin ich Herrn Professor V. A. Julius zu grossem Dank verpflichtet für die stets bereitwilligst erteilten Ratschläge, auch noch nachdem ich die Utrechter Universität verlassen hatte.

An der Amsterdamer Universität habe ich meine Versuche unter sehr günstigen Umständen fortsetzen können. Recht angenehm ist es mir darum, an dieser Stelle auch Herrn Professor H. W. Bakhuis Roozeboom meinen herzlichsten Dank aussprechen zu können für das freundliche, mir sehr nützliche Interesse und für das mir erwiesene Wohlwollen.

Utrecht-Amsterdam, Oktober 1901.

Über die molekulare Oberflächenenergie der Lösungen[1].

(Das Molekulargewicht des Schwefels.)

Von

Desiderius Pekár.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Meine Absicht war, zu untersuchen, ob für Mischungen von Flüssigkeiten, bez. für Lösungen ebenfalls dieselben Gesetze obwalten, welche bei Flüssigkeiten in Bezug auf die molekulare Oberflächenenergie bereits von Eötvös festgestellt wurden[2].

Diesem Gesetze nach ändert sich die molekulare Oberflächenenergie der normalen Flüssigkeiten stets mit der Temperatur proportional und gleichmässig. Bezeichnen wir nun die Oberflächenspannung mit f; die Molekularoberfläche mit $\lambda^2 = v^{2/3} = \left(\frac{\mu}{s}\right)^{2/3}$; wobei μ das Molekulargewicht der Flüssigkeit; s die Dichte derselben, somit $\frac{\mu}{s}$ das Molekularvolum bedeutet. Für das Produkt der Oberflächenspannung und der Molekularoberfläche, bez. für die molekulare Oberflächenenergie $f\lambda^2$ besteht die Gleichung:

$$\frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t} = \frac{f_1\lambda_1{}^2 - f_2\lambda_2{}^2}{t_2 - t_1} = k,$$

bezüglich:

$$\frac{d(f\lambda^2)}{dt} = k, \tag{1}$$

worin t die Temperatur, und k eine für alle normalen Flüssigkeiten denselben Wert behaltende Konstante bedeutet.

Diese Gleichung, welche die Konstanz des Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie ausdrückt, ist

---

[1]) Der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 18. März 1901.

[2]) Mathematikai és Természettudományi Értesitö **4**, 34 (1885/86); Wied. Ann. **27**, 448 (1886).

von Eötvös durch wiederholte Versuche mit zahlreichen Flüssigkeiten bestätigt worden. Dieses Gesetz ist aber nur für jene Flüssigkeiten gültig, welche „einfach zusammengesetzte“ sind, d. h. deren Moleküle sich nicht zu Molekülkomplexen associieren. Diese Flüssigkeiten können wir dann, den associierenden Flüssigkeiten gegenüber, für Normalflüssigkeiten bezeichnen. Bei den sich associierenden Flüssigkeiten wächst der Wert von k stets mit der Temperatur; über eine bestimmte Grenztemperatur hinaus aber wird dieser Wert konstant. Bei den Normalflüssigkeiten ist k mit genügender Strenge für konstant anzusehen; dass aber der Wert von k auch für verschiedene Flüssigkeiten derselbe wäre, das kann nicht mit derselben Strenge behauptet werden. Es dürfte wahrscheinlich sein, dass der Wert von k in irgend einer Weise auch noch von dem Molekularvolum abhängt, und dass derselbe bei grösserem Volum grösser, bei kleinerem hingegen kleiner ausfällt, als der häufigste Durchschnittswert zu sein pflegt. Wenn wir zur Einheit für die Oberflächenspannung jene Spannung wählen, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit auf eine Länge von 1 mm eine, dem Gewichte eines Milligramms gleichkommende Kraft ausübt, übrigens aber die gewohnten Masseinheiten beibehalten, dann ist der Durchschnittswert von $k = 0{\cdot}227$ [1]).

Später haben W. Ramsay und J. Shields ähnliche Versuche angestellt[2]), und die erhaltenen Resultate entsprachen dem Eötvösschen Gesetze vollständig.

Auf Grund dieses Gesetzes sind wir im stande, das Molekulargewicht der Flüssigkeiten — als solchen — zu bestimmen. Aus der Gleichung (1) ergiebt sich nämlich:

$$\mu = \left\{ \frac{k\,(t_2 - t_1)}{\dfrac{f_1}{s_1^{2/3}} - \dfrac{f_2}{s_2^{2/3}}} \right\}^{3/2}. \tag{2}$$

Zur Bestimmung des Molekulargewichts genügt es somit, wenn bei zweierlei Temperaturen die Werte sowohl der Oberflächenspannung als auch der Dichte der Flüssigkeit bekannt sind. Die Frage, ob die untersuchte Flüssigkeit eine normale sei, kann nur durch das Konstantverbleiben des Molekulargewichts bei zwei verschiedenen, bei niederen und höheren Temperaturen entschieden werden.

Auf Grund dieses Gesetzes können wir ferner auch die kritischen

---

[1]) Wenn wir die sämtlichen Daten nach dem C. G. S.-Systeme ausdrücken, so ist der Durchschnittswert von $k = 0{\cdot}227 . 9{\cdot}81 = 2{\cdot}23$ Erg.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **184** A. 647 (1893). — Chem. News **69**, 51 (1894). — Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

Temperaturen der Flüssigkeiten mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Es bezeichne nun T jene Temperatur, für welche $f\lambda^2 = 0$ ist, sodann folgt aus der Gleichung (1):

$$f\lambda^2 = k(T - t). \tag{3}$$

Diese Temperatur T fällt annähernd mit der kritischen Temperatur zusammen. — Demnach können wir mit genügender Annäherung behaupten: dass die molekulare Oberflächenenergie der Normalflüssigkeiten mit den von der kritischen Temperatur nach abwärts gezählten Temperaturen proportional ist.

Die auf Grund der kapillarischen Beobachtungen berechnete Temperatur T ist in der Regel niedriger als die kritische Temperatur. Bei organischen Flüssigkeiten beträgt die Abweichung 4—8°.

Die bei Flüssigkeitsmischungen in dieser Richtung bisher gemachten Beobachtungen waren die folgenden. Eötvös[1]) hat mit der Mischung von Äther und Kohlendisulfid Versuche angestellt und gefunden, dass die Gleichung (1) auch hierfür ihre Geltung hat, wenn man nur für das Molekularvolum den mittleren Wert von $\frac{v_1 + cv_2}{1 + c}$ annimmt, wobei v_1 und v_2 die einzelnen Molekularvolume, und c das Mischungsverhältnis bezeichnet.

W. Ramsay und E. Aston[2]) haben mit Mischungen von Toluol und Piperidin —, sodann von Benzol und Tetrachlormethan — ferner von Chlorbenzol und Äthylendibromid —, schliesslich von Chloroform und Kohlendisulfid Versuche gemacht. Das Resultat ist dasselbe gewesen, welches auch meine Versuche ergeben haben, welche ich mit anderen Mischungen und auch mit Lösungen angestellt habe. — Die bei meinen Versuchen angewandte Methode ist von jener verschieden, welche die obengenannten Beobachter angewendet haben. Das Resultat der Versuche folgt später nach. Vorerst will ich nur kurz bemerkt haben, dass, wenn wir für das Molekulargewicht der Mischung oder der Lösung den mittleren Wert von $\mu = \frac{\mu_1 + c\mu_2}{1 + c}$ nehmen, wobei μ_1 und μ_2 die Molekulargewichte, c dagegen das molekulare Mischungsverhältnis — oder aber das Verhältnis der Anzahl der Moleküle bezeichnen — dann entsprechen auch diese dem in der Gleichung (1) ausgesprochenen Gesetze.

---

[1]) In der bereits oben angezogenen Abhandlung.

[2]) Proceed. of the Royal Society **56**, 182 (1894). — Diese Zeitschr. **15**, 89 (1894). — Diese Abhandlung habe ich erst gegen das Ende meiner Versuche kennen gelernt.

II. Die Methode der Beobachtung.

Die angewandten Methoden, mit deren Hilfe wir für Flüssigkeiten, welche in Glasröhren eingeschlossen sind, alle nötigen Daten bestimmen können, rühren alle von Eötvös her. Nachdem aber diese Methoden noch nicht beschrieben wurden, sollen dieselben im folgenden des Eingehenderen besprochen werden.

Es ist bekannt, dass $f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$, und $\lambda^2 = v^{2/3} = \left(\frac{\mu}{s}\right)^{2/3}$, wobei a^2 die bisher noch nicht gebrauchte Kapillaritätskonstante, und σ die Dampfdichte bezeichnet. Nachdem das Molekulargewicht bekannt ist (oder aber gesucht wird), müssen wir zur Berechnung der molekularen Oberflächenenergie die Kapillaritätskonstante, sodann die Dichte sowohl der Flüssigkeit, als auch der Dämpfe bestimmen.

1. Die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten ist im Wege der Reflexmethode[1]), durch Vergleichung vorgenommen worden. Unter dem Niveau der in der senkrecht stehenden Glasröhre enthaltenen Flüssigkeit (s. Fig. 1, wobei die Röhre absichtlich unverhältnismässig gross

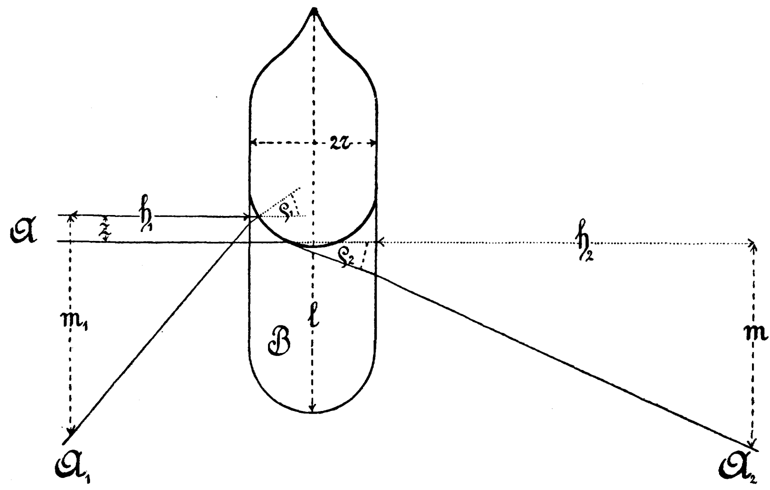


Fig. 1.

und breit gezeichnet wurde) ist in A_1 und A_2 je eine Lichtquelle, bez. je eine beleuchtete horizontale Spalte angebracht worden. Wenn wir nun das Fernrohr des auf der Seite von A aufgestellten Kathetometers — nach vorangegangener Horizontalstellung — auf den Menikus richten, so erblicken wir darin die von der Oberfläche des Meniskus reflektierten Lichtbilder der Spalten A_1 und A_2. Die gegenseitige vertikale Entfer-

[1]) Müegyetemi Lapok **1**, **1** (1867).

nung dieser von der oberen und bezüglich von der unteren Partie des Meniskus in horizontaler Richtung reflektierten Spaltbildern bezeichnen wir mit z. Dieses z beträgt im ganzen nur einige Millimeter, welches wir mittels der Mikrometerschraube des Kathetometers bestimmen. Bezeichnen wir ferner jene Winkel, welche die von A_1 und A_2 kommenden — in der Figur sichtbaren — Strahlen in der Nähe des Meniskus, somit innerhalb der Flüssigkeit mit der Horizontalen einschliessen, mit ϱ_1 und ϱ_2.

Die Werte von ϱ_1 und ϱ_2 hängen ausser der Stellung von A_1 und A_2 auch noch von dem Brechungsverhältnisse der Flüssigkeit ab. Unter Berücksichtigung des Brechungsverhältnisses wählen wir nun die Lage von den Spalten A_1 und A_2 in der Weise, dass ϱ_1 und ϱ_2, jedes für sich, immer denselben Wert beibehalte. In diesem Falle haben wir für zwei verschiedene Flüssigkeiten, wenn $\frac{z}{r} = \frac{z'}{r'}$; dann $\frac{a}{r} = \frac{a'}{r'}$; wobei r und r' die Radien der Röhren, dagegen a und a' die Quadratwurzeln der Kapillaritätskonstanten bezeichnen. Wenn wir nun für eine Flüssigkeit das Verhältnis $\frac{z}{r}$ bestimmt haben, und hierzu eine mit einer Flüssigkeit — von bekannter Kapillaritätskonstante — gefüllte Röhre von einem solchen Radius suchen, dass das $\frac{z'}{r'}$-Verhältnis gleichbleibe; dann können wir auf Grund der letzteren Gleichung die Kapillaritätskonstante leicht berechnen. Auf die Messung der Radien kommen wir bei der Bestimmung der Dichte noch zurück.

Zum Vergleiche habe ich Wasserröhren verwendet; die Kapillaritätskonstante des Wassers habe ich bei der während der Beobachtung stattgefundenen Temperatur aus der von Eötvös aufgestellten Formel:

$$a^2 = 15{\cdot}233 - 0{\cdot}02742\, t - 0{\cdot}000013\, t^2$$

berechnet. Da diese Daten die eigentliche Basis für meine weiteren Beobachtungen bilden, habe ich den Wert von z bei Röhren von verschiedenen Radien wiederholt und mit der grössten Sorgfalt abgemessen und auf diese Weise folgende Werte gefunden:

Vorausgesetzt, dass $\varrho_1 = 16^0\,41'$, $\varrho_2 = 5^0\,6'$ [1]):

$\frac{z}{r}$	$\frac{a}{r}$
0·2501	0·2593
0·2760	0·2855
0·3611	0·3787
0·4144	0·4463
0·4810	0·5388
0·5249	0·6094

[1]) ϱ_1 und ϱ_2 sind deswegen keine runden Zahlen, weil ich die Entfernungen h_1, m_1, h_2, m_2 entsprechend günstig gewählt habe, und die sich demnach ergebenden Winkel sind erst dann berechnet worden.



Zur Vereinfachung der weiteren Berechnungen habe ich aus diesen Ergebnissen mittels der Methode der kleinsten Quadrate die folgende Formel zusammengestellt:

$$\frac{a}{r} = 0{\cdot}10015 + 0{\cdot}34\left(\frac{z}{r}\right) + 1{\cdot}195\left(\frac{z}{r}\right)^2.$$

Wenn wir nun dafür Sorge tragen, dass die von den Spalten kommenden Lichtstrahlen auf die Oberfläche der in der Röhre von r Radius enthaltenen und zu untersuchenden Flüssigkeit in der Weise fallen, dass $\varrho_1 = 16^0\ 41'$ und $\varrho_2 = 5^0\ 6'$ sei, dann brauchen wir nur z genau abzumessen und sind mittels der obigen Formel in der Lage, $\frac{a}{r}$ zu berechnen und hiermit auch die Kapillaritätskonstante zu bestimmen.

Von der Richtigkeit dieser empirischen Formel habe ich mich durch wiederholte Messungen an solchen Flüssigkeiten, deren Kapillaritätskonstante bereits bekannt war, überzeugt.

Zur entsprechenden Aufstellung der Lichtspalten ist die Kenntnis des Brechungsverhältnisses notwendig.

Zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses habe ich mich jener Methode bedient, welche Eötvös schon längst benutzt, aber nicht publiziert hat. Unabhängig von ihm hat später Galitzine[1]) dieselbe Methode beschrieben und „méthode de la lentille" benannt. Diese Methode ist der Hauptsache nach die folgende:

Stellen wir hinter die vertikalstehende Röhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, in einer Entfernung von ca. einem halben Meter eine mattgeschliffene Glastafel auf, auf welcher wir drei — voneinander 10—10 cm entfernte — senkrechte Linien fixieren. In der Entfernung von etwa drei Metern vor der Röhre — der matten Glastafel gegenüber — stellen wir ein gehörig vergrösserndes Fernrohr auf, dessen Okulare mit einer Mikrometerschraube versehen ist. Beleuchten wir nun die matte Glastafel, und richten wir das Fernrohr auf die Flüssigkeitsröhre, so werden wir durch diese — sowie durch eine Cylinderlinse — das Bild der drei Striche auf der matten Glastafel erblicken. Die gegenseitige Entfernung dieser drei Striche messen wir nun mit der Mikrometerschraube des Okulars genau ab. Wenn die Röhre ein vollständiger Cylinder wäre, dann könnten wir nach der Messung der bezüglichen Entfernungen das Brechungsverhältnis schon aus diesen Daten unmittelbar berechnen. Weil aber

[1]) Rapports présentés au congrès international de physique réuni à Paris en 1900, I. 668.

meine Röhren nicht vollständig cylindrisch waren, so habe ich das Brechungsverhältnis nur im Wege des Vergleichens bestimmen können. Ich habe nämlich vor der eigentlichen Messung die Röhre zuerst mit Äther-, sodann mit Kohlendisulfid gefüllt, und in beiden Fällen habe ich die Entfernungen der drei Linien abgemessen. Das Brechungsverhältnis des verwendeten Äthers und Kohlendisulfids habe ich bei zwei — voneinander bedeutend verschiedenen — Temperaturen mittels des Abbeschen Totalrefraktometers genau bestimmt; nun konnte ich sodann nach Erhebung der Beobachtungstemperatur das dieser entsprechende Brechungsverhältnis mittels Interpolation bestimmen. Auf diese Weise habe ich festgestellt, wie gross der Unterschied der Entfernungen der drei Striche bei zwei solchen Flüssigkeiten ist, deren Brechungsverhältnisse voneinander bedeutend verschieden sind. Wenn wir nun nach diesem sich so zu sagen auf das Brechungsverhältnis beziehenden Kalibrieren die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllen und die Entfernungen der Striche abmessen, dann können wir das Brechungsverhältnis auf Grund der Kalibrierungsdaten berechnen. Das Kalibrieren muss selbstverständlich mit einer jeden Röhre besonders vorgenommen werden. Wenn wir dafür Sorge tragen, dass dieselben Entfernungen immer eingehalten werden, dass sich die Röhre immer in derselben Stellung befindet — was verhältnismässig leicht durchführbar ist —, dann werden wir auch zusammenstimmende Daten erhalten, woraus das Brechungsverhältnis mit hinlänglicher Genauigkeit berechnet werden kann.

Ist nun das Brechungsverhältnis bekannt, so müssen die Lichtspalten so angeordnet werden, dass ϱ_1 und ϱ_2 die erforderlichen Werte erhalten. Zur Vereinfachung habe ich h_1 und h_2 je für sich gleichbleibend beibehalten, sonach mussten nunmehr m_1 und m_2 geändert werden. Nach der hierfür sich ergebenden Formel ist die numerische Berechnung langwierig; die Formel kann aber auch in die folgende, zweckmässigere Form gebracht werden:

$$m' = \frac{n'}{n} m + \gamma \left(\frac{n'}{n} m \right),$$

wobei m' sich auf die Flüssigkeit mit einem Brechungsverhältnisse von n' —, m dagegen sich auf $n = 1{\cdot}333$ auf das Wasser bezieht; γ ist eine von dem Werte n' und von dem Einfalswinkel abhängende Grösse. Ihr Wert ist stets so klein, dass bei geringerer Pünktlichkeit der zweite Teil der Formel ganz weggelassen werden kann, und dann brauchen wir m einfach nur im Verhältnisse des Brechungsverhältnisses zu ändern, d. h. die Lichtspalten in vertikaler Richtung zu verschieben. Ich habe

auch den zweiten Teil der Formel berücksichtigt und für einige Brechungsverhältnisse den Wert von γ berechnet, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

n'	γ	
	$\varrho = 16^\circ\ 41'$	$\varrho = 5^\circ\ 6'$
1·2	— 0·016	— 0·002
1·333	0·000	0·000
1·5	+ 0·023	+ 0·002
1·6	+ 0·040	+ 0·003

2. Die Bestimmung der Dichte der Flüssigkeiten und der Dämpfe. Füllen wir zwei Röhren mit derselben Flüssigkeit, aber in verschiedener Menge; entfernen dann aus der Röhre die Luft und schmelzen sie zu. Es sei nun bei derselben Temperatur p_1 bezüglich p_2 die Masse des eingeschlossenen Stoffes; v_1 bezüglich v_2 das Volum der Flüssigkeiten; w_1 bezüglich w_2 jenes der Dämpfe; schliesslich bezeichne s die Dichte der Flüssigkeit, σ dagegen jene der Dämpfe; dann ergiebt sich:

$$v_1 s + w_1 \sigma = p_1; \qquad v_2 s + w_2 \sigma = p_2;$$

woraus folgt: $$s = \frac{p_1 w_2 - p_2 w_1}{v_1 w_2 - v_2 w_1}; \qquad \sigma = \frac{p_1 v_2 - p_2 v_1}{v_1 w_2 - v_2 w_1}.$$

Wenn wir also für zwei dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Röhren sowohl die Masse des darin enthaltenen Stoffes, als auch das Volum der Flüssigkeit, sowie jenes der Dämpfe bestimmt haben, dann können wir aus diesen Daten auch die Dichten berechnen.

Von der Massenmessung will ich nur so viel bemerken, dass ich die Wägungen immer auf den luftleeren Raum reduziert habe.

Zur Berechnung der Volume musste ich die Röhren vorerst kalibrieren. Zu diesem Behufe habe ich auf den Röhren in Entfernungen von ca. 2 cm sechs Striche eingeätzt und ihre gegenseitigen Entfernungen mittels des Kathetometers genau abgemessen. Zur Kalibrierung habe ich eine sichernässende Flüssigkeit, somit Alkohol verwendet und zur Verhinderung der Verdunstung die Röhren, mit Ausnahme der kurzen Frist der raschen Füllung, immer zugestopft gehalten. Die Kalibrierungsflüssigkeit habe ich mit einer vorher genau ausgemessenen Pipette von ca. 1 ccm partienweise in die Röhre geschüttet, sodann die Entfernung des untersten Punktes des Meniskus von irgend einem eingeätzten Striche mit dem Kathetometer abgemessen. Aus diesen Daten war ich im stande, das auf je 1 mm an den verschiedenen Stellen der Röhre entfallende Volum sowohl, als

auch den Radius der Röhre zu berechnen. Bei der Berechnung des an das untere Ende der Röhre angrenzende Volum, sowie bei der Bestimmung des Volums der Flüssigkeit habe ich, weil hier die Volume so wie so klein sind, den Rauminhalt des Meniskus auch in Rücksicht gezogen; worauf ich noch zurückkommen werde.

Nach vorangegangener Kalibrierung bringen wir die zu untersuchende Flüssigkeit in die Röhre und schmelzen dann diese zu. Nun messen wir die Entfernung des tiefsten Punktes des Meniskus von irgend einer eingeätzten Linie ab, worauf dann, auf Grund der Kalibrierungsdaten, das Volum der Flüssigkeit unter Berücksichtigung des Meniskusinhalts berechnet wird. Zur Berechnung des ganzen Volums der zugeschmolzenen Röhre brauchen wir diese mit dem zugeschmolzenen Ende nur nach abwärts zu kehren, und die Entfernung des Meniskus von irgend einem eingeätzten Striche abzumessen. Da die Röhre kalibriert ist, und das Volum der Flüssigkeit bekannt ist, können wir das Volum sowohl des gegen das zugeschmolzene Ende liegenden Teiles, als auch des ganzen Inneren der Röhre berechnen. Die Differenz von dem Rauminhalte der ganzen Röhre und von jenem der Flüssigkeit ergiebt — selbstverständlich — das Volum der Dämpfe. Bei hohen Temperaturen habe ich die Ausdehnung des Glases auch berücksichtigt.

Den Rauminhalt des Meniskus habe ich auf Grund folgender Formel berechnet:

$$u = \pi\,(a^2 r - r^2 h), \text{ und } \frac{h}{a} = 2{\cdot}735\, e^{-1.324\frac{r}{a}}\,^{1)},$$

wobei die bisher noch nicht gebrauchten Buchstaben bedeuten: u den Rauminhalt des Meniskus, h die Höhe der in der Röhre vom Radius r sich erhebenden Flüssigkeitssäule (vom äusseren Flüssigkeitsniveau bis zum untersten Punkte des Meniskus); π und e sind bekannte Grössen. Zur Vereinfachung der Berechnungen habe ich auf Grund der obigen Formeln eine Tabelle entworfen, aus welcher wir, wenn der Radius der Röhre, dann die Quadratwurzel aus der Kapillaritätskonstanten bekannt sind, den Rauminhalt des bezüglichen Meniskus durch Interpolation berechnen können.

In der Tabelle (S. 443) sind die Differenzen sowohl der horizontalen, als auch der vertikalen Reihen ohne Dezimalpunkt enthalten.

[1]) Die empirische Formel von Eötvös, welche er nach dem Werte von $\frac{h}{a}$ zusammengestellt hat, die er für $\frac{r}{a} = 2{\cdot}1$ aus den Tabellen von Bashforth entnommen und für $\frac{r}{a} = 5{\cdot}0$ aus der Formel von Poisson berechnet hatte.



Wenn wir uns einen Fehler von einigen 0·01 cmm erlauben wollen, dann kann die Interpolation nach einfachen Proportionen vorgenommen werden, und die zweiten Differenzen brauchen nicht berücksichtigt zu werden; darum können diese hier auch weggelassen werden. Für den vorliegenden Zweck genügt es vollkommen, wenn die Meniskusrauminhalte auf ganze cmm richtig sind.

Was die zur Interpolation nötigen Daten betrifft: der Radius der Röhre ist nach dem Vorangegangenen bekannt; die Kapillaritätskonstante der zu untersuchenden Flüssigkeit muss so wie so bestimmt werden; die Kapillaritätskonstante des Kalibrieralkohols habe ich bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen und ihren der Beobachtungstemperatur entsprechenden Wert berechnet.

3. Die Methode der Beobachtung anbelangend, muss noch folgendes bemerkt werden:

Die Beobachtung fand bei drei verschiedenen Temperaturen statt. Die eine Temperatur habe ich mit Wasserdampf, die zweite mit Chloroformdampf hergestellt und zur dritten die ledige Temperatur des Beobachtungszimmers benutzt, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass diese Temperatur unverändert auch erhalten werde. Von den Flüssigkeitsbädern musste ich deswegen absehen, weil die Brechung der Lichtstrahlen Komplikationen verursacht hätte.

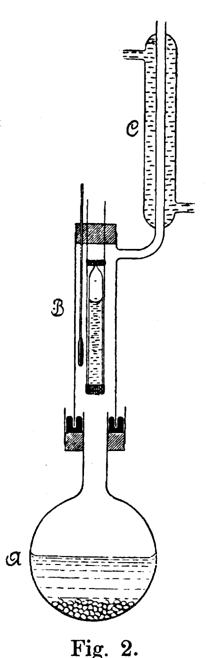


Fig. 2.

Der zweckentsprechend zusammengestellte einfache Dampfwärmer ist in Fig. 2 dargestellt. Der Dampf erhebt sich aus dem Gefässe A in den zu erwärmenden Raum B und von hier sodann weiter nach C in den Liebigschen Kühlapparat, wo derselbe kondensiert wird und sodann wieder in das Gefäss A zurückfliesst. Man muss dafür Sorge tragen, dass das Sieden möglichst ruhig vor sich gehe, zu diesem Behufe habe ich in das Wasser kleine Zinkabfälle und in das Chloroform Glasperlen hineingegeben. Das von der Vorderseite des Meniskus reflektierte Bild der Lichtspalte ist selbst für die geringsten Stösse schon empfindlich. Darum, und zur Erlangung der möglichsten Unbeweglichkeit, habe ich einerseits das untere Gefäss A mit der Wärmeröhre B, worin sich die mit der Flüssigkeit gefüllte Röhre und das Thermometer befindet, mittels Quecksilberverschluss verbunden; andererseits habe ich aber auch dafür gesorgt, dass das Gefäss A nicht auf dem

Meniskusrauminhalte in cmm.

	r in mm																
	5·2		5·3		5·4		5·5		5·6		5·7		5·8		5·9		6·0
a	cmm		cmm		cmm		cmm		cmm		cmm		cmm		cmm		cmm
1·6	36·81	102 354	37·83	101 369	38·84	101 385	39·85	100 400	40·85	99 416	41·84	99 432	42·83	98 447	43·81	98 463	44·79 479
1·7	40·35	117 346	41·52	117 363	42·69	116 379	43·85	116 395	45·01	115 411	46·16	114 427	47·30	114 444	48·44	114 460	49·58 476
1·8	43·81	134 338	45·15	133 354	46·48	132 370	47·80	132 388	49·12	131 405	50·43	131 422	51·74	130 439	53·04	130 456	54·34 473
1·9	47·19	150 328	48·69	149 345	50·18	150 362	51·68	149 379	53·17	148 396	54·65	148 414	56·13	147 432	57·60	147 450	59·07 468
2·0	50·47	167 318	52·14	166 334	53·80	167 352	55·47	166 369	57·13	166 387	58·79	166 405	60·45	165 422	61·10	165 440	63·75 459
2·1	53·65	183 308	55·48	184 325	57·32	184 342	59·16	184 358	61·00	184 375	62·84	183 392	64·67	183 411	66·50	184 430	68·34 448
2·2	56·73	200 293	58·73	201 310	60·74	200 327	62·74	201 345	64·75	201 362	66·76	202 381	68·78	202 399	70·80	202 418	72·82 437
2·3	59·66	217 278	61·83	218 296	64·01	218 313	66·19	218 331	68·37	220 349	70·57	220 367	72·77	221 386	74·98	221 405	77·19 426
2·4	62·44	235 264	64·79	235 281	67·14	236 299	69·50	236 317	71·86	238 336	74·24	239 354	76·63	240 373	79·03	242 393	81·45 413
2·5	65·08	252 252	67·60	253 270	70·13	254 287	72·67	255 305	75·22	256 323	77·78	258 342	80·36	260 360	82·96	262 378	85·58 398
2·6	67·60	270	70·30	270	73·00	272	75·72	273	78·45	275	81·20	276	83·96	278	86·74	282	89·56

Beobachtungstische, sondern auf einem besonderen Platze isoliert aufgestellt werde. Es ist wohl ein störender Umstand bei der Dampferwärmung, dass die kondensierten Tropfen die Glasröhren verdunkeln. Diesem Übelstande kann aber dadurch abgeholfen werden, dass wir die bezüglichen Röhren mit der heissen Flüssigkeit abspülen.

Die Temperaturen habe ich mit einem kalibrierten Thermometer gemessen.

Die Herstellung der Mischungen geschah auf folgende Weise: Die einzelnen Flüssigkeiten habe ich in grösserer Menge, nach dem vorgehabten Mischungsverhältnisse, in zweckmässig geformten Gefässen abgewogen, sodann von der Umgebung vorsichtig abgeschlossen gemischt. Nach erfolgter Mischung habe ich dann die gemischte Flüssigkeit — unter möglichster Verhinderung der Verdunstung — in die für die Beobachtung bestimmten Röhren eingeschüttet. Die Röhren, welche zum Behufe des Zuschmelzens an einer Stelle bereits ausgezogen waren, sind vorerst einer gründlichen Reinigung unterzogen worden. Bei dem Umstande, als ich mit flüchtigen Flüssigkeiten zu thun gehabt habe, konnte ich ohne Störung des Mischungsverhältnisses die Luft aus den Röhren nicht vollständig entfernen; jedoch habe ich durch die Erwärmung der sich oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Röhrenpartie auch diesbezüglich mein möglichstes gethan; sodann ging ich an die Zuschmelzung der Glasröhre. Der Gleichförmigkeit wegen habe ich die mit den einfachen Flüssigkeiten gefüllten Röhren ebenfalls so behandelt. Bei der Untersuchung von einigen mit Äther gefüllten solchen Röhren, die teils gar keine, teils aber nur wenig Luft enthielten, habe ich mich davon überzeugt, dass von einem geringen Luftgehalte, ohne Beeinflussung der Richtigkeit der Resultate, ganz abgesehen werden kann.

Mit der Steigerung der Temperatur erfährt das Mischungsverhältnis der Flüssigkeit aus dem Grunde eine Änderung, weil der Grad der Verdunstung der zwei zusammengemischten Flüssigkeiten eine verschiedene ist. Bei Lösungen, wenn der Siedepunkt des gelösten Stoffes bedeutend höher ist, als die Temperatur der Beobachtung, kann vorausgesetzt werden, dass eine Verdunstung des gelösten Stoffes — sozusagen — gar nicht eintritt, darum wir die Veränderung des Mischungsverhältnisses berechnen können. Bei der Lösung des Diphenylamins habe ich diese Berechnung durchgeführt. Ich will diese Berechnung hier nicht anführen, muss aber bemerken, dass, wenn wir dafür Sorge tragen, dass der Rauminhalt des Dampfes möglichst klein werde, dann können wir bei Aufrechterhaltung der genügenden Pünktlichkeit die Änderung des Mischungsverhältnisses vernachlässigen.

III. Experimentsresultate.

Die Art und Weise der Experimente ist bereits zur Genüge besprochen worden, hier folgen noch einige Bemerkungen. Damit ich für die Dichte der Flüssigkeiten wenigstens zwei verlässliche Werte erhalte, habe ich die Beobachtung immer wenigstens auf 3 Röhren ausgedehnt. Die grosse Anzahl der direkten Erhebungen kann hier nicht mitgeteilt werden. Die wichtigeren Daten habe ich aus 15—20, die wichtigen aus 5—10, die minderwichtigen dagegen aus 2 Messungen bestimmt. Aus den mittleren Werten dieser Messungen habe ich dann die untenfolgenden Daten berechnet.

Die verwendeten, möglichst reinen Stoffe habe ich von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Nachdem ich mich von der genügenden Reinheit der Präparate auf Grund des Siede-, bezüglich Schmelzpunktes und der Dichte überzeugt habe, war keine weitere Reinigung mehr notwendig.

Zum Experimentieren habe ich natürlicherweise nur solche „Normal"-Flüssigkeiten verwendet, welche dem Eötvösschen Gesetze vollkommen entsprachen. Eine zeitweilige Änderung der Kapillaritätskonstanten, sowie dies bei wässerigen Salzlösungen beobachtet wurde[1]), habe ich bei den untersuchten Mischungen und Lösungen nicht beobachtet. Vor allen anderen habe ich an den Flüssigkeiten selbst Messungen vorgenommen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt worden, wobei u das auf $O = 16$ bezogene Molekulargewicht, F den Siedepunkt der Flüssigkeit, T die dem $f\lambda^2 = 0$ entsprechende Temperatur bedeutet; die übrigen Zeichen sind bekannt.

t	n	s	a^2	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k = \frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
				Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$.					
$\mu = 74{\cdot}044$				$F = 34{\cdot}2^\circ$ (753·2 mm 0°)				$T = 187{\cdot}7^\circ$	
24·7	1·3489	0·7037	4·7830	1·6829	105·221	22·288	37·508	0·229	
60·6	1·2912	0·6583	3·8365	1·2574	112·477	23·301	29·298	0·232	0·230
99·9	1·2044	0·6028	2·7842	0·8169	122·833	24·710	20·185		
				Kohlendisulfid, CS_2.					
$\mu = 76{\cdot}129$				$F = 45{\cdot}9^\circ$ (754·0 mm 0°)				$T = 271{\cdot}0^\circ$	
20·0	1·6271	1·2545	5·2583	3·3002	60·685	15·443	50·965	0·199	
61·1	1·6138	1·1929	4·4944	2·6773	63·818	15·970	42·757	0·207	0·203
100·0	1·5954	1·1288	3·7388	2·0950	67·442	16·569	34·713		

[1]) E. Klupathy, Mathem. und naturw. Ber. aus Ungarn **5** 101 (1886—1887).

t	n	s	a^2	$f=\frac{a^2}{2}(s-\sigma)$	$\lambda^3=\frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k=\frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
				Benzol, C_6H_6.					
$\mu = 78{\cdot}037$				$F = 79{\cdot}8^\circ$ (752·6 mm 0°)				$T = 274{\cdot}0^\circ$	
21·7	1·5418	0·8696	6·7516	2·9349	89·739	20·044	58·827	0·238	
60·6	1·5247	0·8282	5·7885	2·3940	94·225	20·707	49·573	0·229	0·233
99·9	1·4932	0·7843	4·8435	1·8897	99·499	21·472	40·576		

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2N.H.$ $\mu = 169{\cdot}11$. Schmelzpunkt 54·1°. Hierauf bezüglich habe ich keine Messungen vorgenommen.

Aus diesen Tabellen ersehen wir, dass die Werte von k in der Weise übereinstimmen, wie dies in Bezug auf Flüssigkeiten bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde; ferner, wenn wir die Temperaturen T mit den in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen" von Landolt und Börnstein mitgeteilten kritischen Temperaturen vergleichen, so finden wir, dass die Abweichungen sich ebenso verhalten, wie wir dies in der Einleitung bereits angeführt haben.

Demnach habe ich nun die Untersuchung der Lösungen vorgenommen. Unter „Lösungen" im weiten Sinne fasse ich hier sowohl die gemischten Flüssigkeiten, als auch die eigentlichen Lösungen zusammen. Das „Molekulargewicht der Lösungen" — wenn man so sagen darf — habe ich auf Grund der Formel: $\mu = \frac{\mu_1 + c\mu_2}{1 + c}$ berechnet, wobei μ bezüglich μ_1 und μ_2 die Molekulargewichte, c das molekulare Mischungsverhältnis, bezüglich das Verhältnis der Molekülenanzahl bezeichnen. Der Zusammenhang zwischen dem c molekularen und dem c' prozentuale Mischungsverhältnisse wird natürlich ausgedrückt durch die Formel: $c = c' \frac{\mu_1}{\mu_2}$.

t	n	s	a^2	$f=\frac{a^2}{2}(s-\sigma)$	$\lambda^3=\frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k=\frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
				Äthyläther mit Kohlendisulfid gemischt.					
$c = 1$, $\mu = 75{\cdot}086$				$1(C_2H_5)_2O/1\,CS_2$.				$T = 211{\cdot}1^\circ$	
17·5	1·5036	0·8986	4·6994	2·0663	83·559	19·113	39·493	0·212	
60·7	1·4646	0·8426	3·7187	1·5215	89·112	19·950	30·354	0·196	0·204
99·7	1·4200	0·7850	2·8988	1·0863	95·651	20·915	22·720		
$c = 1/2$, $\mu = 74{\cdot}738$				$1(C_2H_5)_2O/{}^1/_2\,CS_2$.				$T = 198{\cdot}1^\circ$	
18·2	1·4481	0·8306	4·7957	1·9916	89·981	20·080	39·991	0·232	
60·4	1·4061	0·7748	3·7245	1·4354	96·461	21·033	30·190	0·211	0·222
99·1	1·3465	0·7161	2·8378	0·9918	104·368	22·167	21·985		

t	n	s	a^2	$f=\frac{a^2}{2}(s-\sigma)$	$\lambda^3=\frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k=\frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
Äthyläther mit Benzol gemischt.									
$c = 1/2$, $\mu = 75{\cdot}374$				$1(C_2H_5)_2O / 1/2\, C_6H_6$.				$T = 210{\cdot}6^0$	
19·6	1·4335	0·7602	5·3204	2·0154	99·150	21·422	43·174	0·229	
60·8	1·3900	0·7136	4·2679	1·5096	105·625	22·345	33·732	0·223	0·226
99·9	1·3312	0·6645	3·2862	1·0673	113·430	23·432	25·009		
Diphenylamin in Äthyläther gelöst.									
$c = 1/4$, $\mu = 93{\cdot}056$				$1(C_2H_5)_2O / 1/4\, (C_6H_5)_2NH$.				$T = 223{\cdot}9$	
23·5	1·4876	0·8266	4·8845	2·0112	112·577	23·315	46·891	0·238	
60·8	1·4619	0·7863	4·0405	1·5764	118·347	24·105	37·999	0·230	0·234
99·9	1·4291	0·7423	3·1873	1·1581	125·362	25·048	29·008		

Aus diesen Messungsresultaten können wir folgern — was übrigens auch schon durch die Untersuchungen von W. Ramsay und E. Aston bestätigt wurde —, dass für Mischungen und Lösungen, wenn wir das Molekulargewicht derselben auf Grund des molekularen Mischungsverhältnisses berechnen, der Satz ebenfalls seine Gültigkeit hat: dass der Temperaturkoëffizient der molekularen Oberflächenenergie eine beständige ist, und zwar mit derselben Pünktlichkeit, wie es bei den Flüssigkeiten der Fall ist.

Der Wert der Temperaturkoëffizienten ist bei verschiedenen Lösungen annäherungsweise immer derselbe. Hierbei müssen wir aber hervorheben, dass die im Sinne des Mischungsverhältnisses berechneten Werte der Kapillaritätskonstanten, sowie der Oberflächenspannung mit den beobachteten, thatsächlichen Daten nicht übereinstimmen.

Auf Grund obiger Ergebnisse können wir bei Lösungen mittels der Kapillaritätsmesssungen auch das Molekulargewicht des gelösten Stoffes annähernd bestimmen.

Wenn wir nämlich voraussetzen, dass der Temperaturkoëffizient des Lösungsmittels und der Lösung selbst derselbe ist; dann können wir mittels des in der Einleitung für Flüssigkeiten beschriebenen Verfahrens in diesem Falle „das Molekulargewicht“ der Lösung bestimmen. Hieraus können wir dann weiter — weil wir sowohl das Molekulargewicht des Lösungsmittels, als auch das prozentuale Mischungsverhältnis kennen — das Molekulargewicht des aufgelösten Stoffes berechnen. Weil aber der Temperaturkoëffizient des Lösungsmittels und jener der Lösung selbst — streng genommen — nicht derselbe ist, darum wird diese Bestimmung nur eine annähernde werden können. Trotz dieses Umstandes kann es aber zur Entscheidung solcher Fragen

zweckdienlich sein: ob das Molekulargewicht irgend eines Stoffes das Mehrfache der Atomgewichtensumme bildet, oder nicht?

Die kritischen Temperaturen können für Flüssigkeitsmischungen auf Grund der Strauss-Pawlewskischen[1]) Proportion berechnet werden:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 + c'\vartheta_2}{1 + c'},$$

wobei ϑ die kritische Temperatur der Mischung, ϑ_1 und ϑ_2 jene der einzelnen Flüssigkeiten, ferner c' das prozentuale Mischungsverhältnis bedeuten. Die berechneten Werte fielen mit den beobachteten kritischen Temperaturen meistens ziemlich gut zusammen; grössere Abweichungen waren jedoch nicht ausgeschlossen.

Galitzine[2]) hat es eben für die Mischung von Äther und Kohlendisulfid nachgewiesen, dass die beobachteten kritischen Temperaturen von jenen, welche nach der Formel berechnet werden, bedeutend abweichen.

Wenn wir die in den Tabellen enthaltenen Temperaturen T mit den nach der Strauss-Pawlewskischen Formel berechneten Werten vergleichen, werden wir solche Abweichungen konstatieren, welche aus der Minderpünktlichkeit der Formel selbst nicht erklärt werden können. Bei Lösungen, für welche die Anwendbarkeit dieser Strauss-Pawlewskischen Formel noch nicht bewiesen ist, können wir uns auf noch grössere Abweichungen gefasst machen. So ist die kritische Temperatur des Diphenylamins, wenn wir diese aus der Äthylätherlösung berechnen, bedeutend niedriger als die thatsächliche.

Demnach, insolange auf Grund weiterer Experimente pünktlichere Formeln nicht festgestellt werden, können wir die kritischen Temperaturen des gelösten Stoffes aus der molekularen Oberflächenenergie der Lösungen nicht berechnen.

Das Molekulargewicht des Schwefels.

Im folgenden will ich die Resultate jener Experimente zusammenfassen, welche ich an Schwefel enthaltenden Lösungen aus dem Grunde vorgenommen habe, um aus den Kapillaritätsdaten dieser Lösungen auf den Wert des Molekulargewichts des Schwefels Folgerungen machen zu können. Bemerke aber schon im vorhinein, dass eine ganz zuverlässliche Bestimmung des Molekulargewichts auf diesem Wege — bei

[1]) Winkelmann, Handbuch der Physik **2**, 2, 669.

[2]) Wied. Ann. **41**, 625 (1890).

dem Umstande als die obige Methode nur Annäherungsresultate liefern kann — nicht möglich ist.

Die früheren Bestimmungen des Molekulargewichts des Schwefels sind nur auf Grund der Dampfdichtebestimmungen vorgenommen worden. Hiervon können angeführt werden: Dumas[1]) hat bei 500° S_6 gefunden; Mitscherlich[2]) fand dasselbe Resultat. Diesem entgegen fanden Deville und Troost[3]) bei 860° S_2. Neuerdings hat sich H. Biltz[4]) mit dieser Frage beschäftigt und fand über 800° S_2; bei niedereren Temperaturen aber S_5, S_7, überhaupt S_n, d. h. das Schwefelmolekül enthält mehrere Atome. Nach späteren Messungen von H. Biltz und V. Meyer[5]) ist der Schwefel selbst über 1719° noch immer S_2, und weil in einem grösseren Temperaturintervalle nur die dem S_2 entsprechende Dichte des Dampfes eine beständige war, darum nimmt Biltz für den Schwefel nunmehr den Ausdruck von S_2 allein an. W. Ramsay[6]) hält diese Folgerung für eine ganz unberechtigte. Später hat E. Riecke[7]) die Theorie der stufenweise erfolgenden Dissociation des Schwefelmoleküls entwickelt, demnach S_8 bei Steigerung der Temperatur sich in $S_2 + S_6$, schliesslich aber in $4S_2$ auflöst.

Neuerer Zeit hat man das Molekulargewicht des Schwefels auch nach den Methoden der Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Tension, sowie der Erhöhung des Siedepunktes berechnet. E. Beckmann[8]) hat aus der Tensionserniedrigung das Molekulargewicht des in Kohlendisulfid gelösten Schwefels für S_8 berechnet. J. Hertz[9]) hat mittels der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, bei der Naphtalinlösung des Schwefels dasselbe Resultat erhalten. W. R. Orndorff und G. L. Terasse[10]) haben nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Lösungen von Kohlendisulfid, dann in jenen von Benzol und Toluol S_9; in Lösungen von Xylol, Phenol, Phenetol und Naphtalin dagegen S_8; schliesslich in Lösungen von Schwefelchlorür S_2 gefunden. Demnach wäre des Molekulargewicht des Schwefels unter dem Siedepunkte S_9; über demselben dagegen S_8. Nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung haben sie in Naphtalin S_7 und in Diphenyl S_8 erhalten. Auch haben sie nachgewiesen, dass die Resultate sowohl bei dem rhombischen als auch bei dem monoklinen Schwefel immer dieselben

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **50**, 172 (1832).
[2]) Lieb. Ann. **12**, 137 (1834).
[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **58**, 257 (1860).
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 920 (1888).
[5]) Diese Zeitschr. **4**, 249 (1889).
[6]) Diese Zeitschr. **3**, 67 (1889).
[7]) Diese Zeitschr. **6**, 430 (1890).
[8]) Diese Zeitschr. **5**, 76)1890).
[9]) Diese Zeitschr. **6**, 358 (1890).
[10]) Americ. Chem. Journ. **18**, 173 (1896).

bleiben. L. Aronstein und S. H. Meihuizen[1]) haben auf Grund der Methode der Siedepunktserhöhung in jenen Lösungsmitteln, welche auch die vorangegangenen benutzten, das Molekulargewicht des Schwefels immer mit S_8 befunden, d. h. nach ihnen ist dieser Wert sowohl unter, als auch über dem Siedepunkte immer derselbe. Für das Schwefelchlorür haben sie nachgewiesen, dass dasselbe um den Siedepunkt herum eine Dissociation erfährt, somit bei der Methode der Siedepunktserhöhung als Lösungsmittel nicht verwendet werden kann.

In Bezug auf Kapillarität habe ich sowohl die Kohlendisulfid- als auch die Schwefelchloridlösung des Schwefels untersucht. Die Beobachtungen habe ich in der oben angegebenen Weise ausgeführt. Die benötigten Präparate habe ich ebenfalls von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Den krystallinischen Schwefel — weil derselbe nicht für vollkommen rein befunden wurde — habe ich aus Kohlendisulfid nochmals heraus krystallisieren lassen. Zuerst habe ich meine Messungen an den reinen Lösungsmitteln vorgenommen.

Die sich auf das Kohlendisulfid beziehenden Daten habe ich bereits vorangehen lassen. Hierzu soll noch bemerkt werden, dass der Mittelwert des Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie in diesem Falle 0·203 war.

Die sich auf das Schwefelchlorür beziehenden Resultate der Abmessungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Schwefelchlorür, S_2Cl_2.

$\mu = 135{\cdot}032$ $F = 136{\cdot}9^\circ$ (753·3 mm 0°). $T = 389{\cdot}9^\circ$

t	n	s	a^2	$f=\frac{a^2}{2}(s-\sigma)$	$\lambda^3=\frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k=\frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
15·5	1·6393	1·6559	5·2863	4·3167	81·546	18·805	81·176	0·206	
60·9	1·6263	1·5875	4·7480	3·7144	85·059	19·341	71·840	0·228	0·217
99·8	1·6095	1·5284	4·2148	3·1740	88·349	19·837	62·962		

Somit ist der mittlere Wert der Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie 0·217.

Nebenbei sei bemerkt, dass die bisher noch nicht bestimmte und erst aus diesen Messungen berechnete kritische Temperatur des Schwefelchlorürs bei 395° herum ist.

Die auf die Lösungen bezüglichen Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Oben stehen jene Daten, welche aus den Beobachtungen, noch ohne Kenntnis des Molekulargewichts, berechnet werden können. Hiernach folgen dann die von dem Molekulargewicht

[1]) Verhand. koningl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 6. März 1898.

abhängenden Daten, und zwar berechnet unter Voraussetzung des Schwefelmoleküls mit S_8, S_6, S_4, bezw. mit S.

	t	n	s	a^2	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$
Kohlendisulfid (Lösung) 1 G.-T. Kohlendisulfid 0·28170 G.-T. Schwefel	17·5 60·5 99·9	1·6478 1·6360 1·6197	1·3651 1·3049 1·2469	5·2523 4·5301 3·8365	3·5842 2·9491 2·3702

	t	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k = \frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
$S_8 = 256·504$ $1\,CS_2/0·08361\,S_8$ $\mu = 90·046$	17·5 60·5 99·9	65·963 69·006 72·216	16·326 16·824 17·342	58·516 49·616 41·104	0·207 0·216	0·211
$S_6 = 192·378$ $1\,CS_2/0·11148\,S_6$ $\mu = 87·788$	17·5 60·5 99·9	64·309 67·276 70·405	16·051 16·541 17·050	57·530 48·781 40·412	0·203 0·212	0·207
$S_4 = 128·252$ $1\,CS_2/0·16722\,S_4$ $\mu = 83·596$	17·5 60·5 99·9	61·238 64·063 67·043	15·536 16·011 16·503	55·684 47·218 39·115	0·197 0·206	0·201
$S = 32·063$ $1\,CS_2/0·66887\,S$ $\mu = 58·468$	17·5 60·5 99·9	42·831 44·806 46·891	12·242 12·615 13·003	43·878 37·203 30·820	0·155 0·162	0·158

	t	n	s	a^2	$f = \frac{a^2}{2}(s - \sigma)$
Schwefelchlorür (Lösung) 1 G.-T. Schwefelchlorür 0·58375 G.-T. Schwefel	17·7 61·3 100·2	1·6795 1·6757 1·6671	1·7456 1·6906 1·6415	5·6801 5·2052 4·7141	4·9036 4·3541 3·8326

	t	$\lambda^3 = \frac{\mu}{s}$	λ^2	$f\lambda^2$	$k = \frac{\Delta f\lambda^2}{\Delta t}$	k
$S_8 = 256·504$ $1\,S_2Cl_2/0·30730\,S_8$ $\mu = 163·587$	17·7 61·3 100·2	93·714 96·763 99·657	20·632 21·077 21·495	101·171 91·771 82·382	0·216 0·241	0·228
$S_6 = 192·378$ $1\,S_2Cl_2/0·40974\,S_6$ $\mu = 151·700$	17·7 61·3 100·2	86·904 89·731 92·415	19·620 20·043 20·441	96·209 87·269 78·342	0·205 0·229	0·217
$S_4 = 128·252$ $1\,S_2Cl_2/0·61461\,S_4$ $\mu = 132·451$	17·7 61·3 100·2	75·877 78·345 80·689	17·923 18·310 18·673	87·887 79·724 71·566	0·187 0·210	0·198
$S = 32·063$ $1\,S_2Cl_2/2·45844\,S$ $\mu = 61·836$	17·7 61·3 100·2	35·424 36·576 37·670	10·786 11·019 11·237	52·890 47·978 43·067	0·113 0·126	0·119

Vergleichen wir nun die Temperaturkoëffizienten der Lösungen mit jenen der Lösungsmittel. Diesbezüglich können wir es entschieden aussprechen: dass der sowohl in Kohlendisulfid als auch in Schwefelchlorür gelöste Schwefel aus sechs oder noch mehrere Atome enthaltenden Molekülen besteht. Dies müssen wir gegenüber den Beobachtungen von W. R. Orndorff und G. L. Terasse, nach welchen das Schwefelmolekül in einer Lösung von Schwefelchlorür nur zweiatomig wäre, auch noch besonders hervorheben.

Erwägen wir noch folgende Umstände. Nach den zahlreichen Abmessungen von Eötvös ist der Wert von k in meisten Fällen 0·230, und nur in seltenen Ausnahmefällen kommen hiervon bedeutendere Abweichungen vor. Vorausgesetzt nun, dass der Schwefel nicht zu diesen Ausnahmen gehört, müssten die Temperaturkoëffizienten der untersuchten Lösungen von jenen der Lösungsmittel höher sein, und zwar auf Grund des Schwefelgehaltes bei der Kohlendisulfidlösung in geringerem, bei der Schwefelchlorürlösung dagegen in einem bedeutenderen Masse. Auf diese Weise können wir in anbetracht des dem S_8 entsprechenden Temperaturkoëffizienten behaupten: dass der Schwefel wahrscheinlich aus achtatomigen Molekülen besteht, was übrigens durch die neuesten Berechnungen auch bestätigt wird.

Nachdem das Schwefelmolekül verhältnismässig aus einer grossen Anzahl von Atomen besteht, so würde die Änderung des Molekulargewichts durch das Gewicht eines Atoms das „Molekulargewicht der Lösung" und somit auch den Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie nur sehr unbedeutend verändern. Demzufolge konnte auf diesem Wege bei den sonst auch noch obwaltenden Abweichungen das Molekulargewicht nicht zuverlässlich berechnet werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich meine Experimente in dem physikalischen Laboratorium der königl. ungarischen Universität zu Budapest vorgenommen habe; ferner dass ich es für meine angenehmste Pflicht erachte, dem Direktor des physikalischen Instituts, seiner Excellenz dem Herrn Baron Roland von Eötvös, für seine vielseitige Unterstützung, welche er mir bei meinen Arbeiten zu teil werden liess, meinen tiefgefühlten, aufrichtigen Dank auszusprechen.

Budapest, im Oktober 1901.

Über das Schmelzen dissociierender Verbindungen.

Von

Frank Austin Lidbury.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Der Zweck dieser Versuche war die genauere Untersuchung der Verhältnisse zwischen der Konzentration der flüssigen Phase und der Gleichgewichtstemperatur in Gebilden von zwei Komponenten, hauptsächlich um eine Frage zu entscheiden, die von Bakhuis Roozeboom und Le Chatelier diskutiert worden war[1]).

Die erste eingehende Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen in dem Gebilde:

AB (feste Verbindung),
$xA + yB$ (flüssige Mischung),
Dampf,

verdanken wir Roozeboom. Von besonderem Interesse sind seine Versuche über das Gleichgewicht zwischen Salzhydraten und den gesättigten Lösungen derselben, die einerseits weniger, andererseits mehr Wasser enthalten als die Hydrate selbst. Als Beispiele dienen $CaCl_2.6H_2O$[2]) und $Fe_2Cl_6 12 H_2O$[3]). In diesen und anderen Fällen hat Roozeboom gezeigt, dass bei derselben Temperatur zwei Lösungen, die mehr, resp. weniger Wasser enthalten als das Hydrat, im Gleichgewicht mit dem festen Hydrat entstehen können. Weiter hat er die dem Gleichgewichtszustande entsprechende Temperatur, Konzentration, Dampfdruck u. s. w. in der folgenden Formel verknüpft:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2(x-c)}\,.\ ^{4)}$$

c = Molekeln Wasser auf 1 Mol. Salz in dem festen Hydrat,
x = „ „ „ 1 „ „ „ der Flüssigkeit,
$Q_c^{\infty x}$ = die molekulare innere Lösungswärme für 1 Mol. Hydrat „in einer unendlich grossen Menge gesättigter Lösung“.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 565. 744. 801. 1013. 1015.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 32 (1889). — Rec. Pays-Bas 8, 1.
[3]) Diese Zeitschr. **10**, 477 (1892). [4]) Diese Zeitschr. **4**, 59 (1889).

Da der Dampfdruck mit zunehmender Konzentration stetig abnimmt, ist $\left(\frac{dx}{dlp}\right)_T$ stets positiv, und an der Stelle, an der die Zusammensetzungen der Lösung und des festen Hydrats gleich sind (dem Schmelzpunkte der reinen Verbindung), ist x gleich c. An dieser Stelle ist die Maximaltemperatur erreicht; Q und auch $\frac{dx}{dt}$ haben hier unendlich grosse Werte. Die Temperaturkonzentrationskurve muss also durch Zusatz von Salz zu der verdünnteren Lösung zuerst steigen, bei gleicher Zusammensetzung der Lösung und der festen Verbindung parallel der Konzentrationsaxe verlaufen und durch weiteren Salzzusatz allmählich sinken.

Diese Auffassung hat aber Le Chatelier bestritten. Aus einer Löslichkeitsformel, die er aufgestellt hatte, und aus seinen Schmelzpunktsmessungen an einigen Legierungen schloss er:

1. Die Kurve sei nicht einheitlich; sie bestehe vielmehr aus zwei Teilen, die an ihrem Schnittpunkt einen Winkel bilden.

2. Es sei nicht nötig, dass dieser Schnittpunkt genau an der Stelle, wo x gleich c ist, sich befinde.

Wenn man nun überlegt, dass die auskrystallisierende Substanz stets dieselbe ist, und dass die flüssige Phase nur eine ganz stetige Zusammensetzungsänderung erfährt, so kann man keinen Grund finden, der eine solche Unstetigkeit erwarten liesse. Die einzige Bedingung, welche die Existenz eines Knickes gestatten könnte, wäre die Abwesenheit der Dissociation in der flüssigen Phase. Ist die Verbindung AB durch Schmelzen dissociiert, so wirkt ein Überschuss von A oder B nicht als fremde Substanz, und durch Änderung der relativen Mengen von A und B findet nur eine Verschiebung des Gleichgewichts statt[1]).

Auch ist die Verschiebung der Maximaltemperatur nur unter der Annahme der Bildung fester Lösungen verständlich.

Indessen gelang es Herrn Roozeboom nicht, seine Theorie mit zufriedenstellender Genauigkeit experimentell zu bestätigen; viel besser stimmen seine Messungen der Gefrierpunkte der $CaCl_2.6H_2O$-Lösungen mit der Annahme Le Chateliers (Fig. 1).

In Bezug auf diese Frage schrieb Ostwald[2]):

„Wie sich aus dem Anblick der Figur ergiebt, deuten die beobachteten Zahlen mehr auf den Durchschnitt zweier verschiedener Linien in dem Punkte $n = 6$ und $t = 30{\cdot}2^0$ als auf eine stetig durch diesen

[1]) Stortenbeker, Diese Zeitschr. **10**, 201 (1892). — van't Hoff, Vorlesungen **1**, 62.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**², 819.

Punkt verlaufende Kurve, und sind auch von Le Chatelier in solchem Sinne aufgefasst worden. Doch lässt sich aus der von Pfaundler und Schnegg (S. 817) gegebenen Kurve[1]) entnehmen, dass es sich wirklich um einen stetigen Verlauf handelt. Immerhin wäre die genauere Durcharbeitung eines solchen Falles eine dankenswerte Unternehmung."

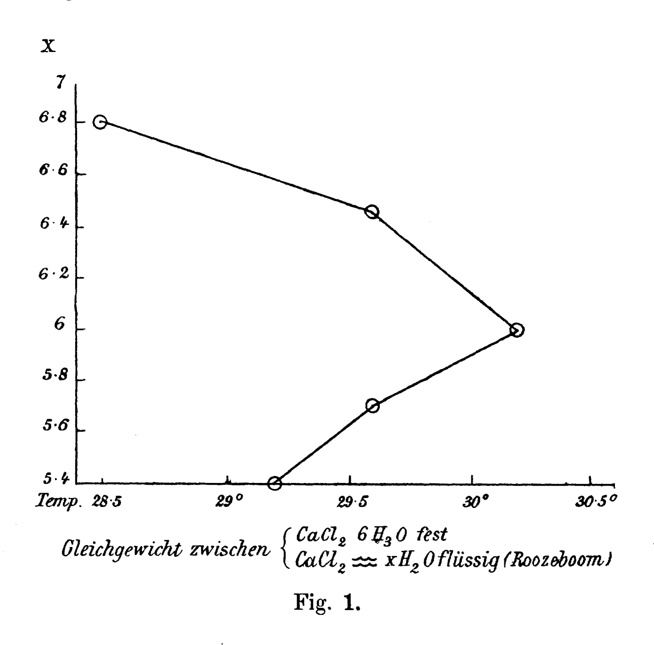


Fig. 1.

Methode.

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung der Gleichgewichtstemperatur entsteht aus der langen Zeit, die erforderlich ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Aus verdünnten Lösungen in Wasser, Benzol u. s. w. hat das Lösungsmittel eine grosse Krystallisationsgeschwindigkeit, und das Gleichgewicht wird schnell erreicht; in Bezug auf Konzentrationsänderungen ist es nur nötig, Rücksicht auf den Grad der Unterkühlung zu nehmen. Aus zähen, starken Lösungen krystallisiert aber die Verbindung häufig nur langsam aus, und das Gleichgewicht zwischen fester Substanz und Flüssigkeit wird nur nach längerer Zeit — es kann eine Stunde dauern — erreicht. In solchen Fällen ist es nicht einerlei, ob man die Verbindung durch Unterkühlung auskrystallisieren oder durch Erwärmen schmelzen lässt; im ersten Falle ist die beobachtete Temperatur immer zu niedrig, im zweiten immer zu hoch.

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **71**, 382 (1875).

Ein paar Versuche mit $CaCl_2.6H_2O$ zeigten, dass die gewöhnliche Beckmannsche Methode sich zu diesem Zweck nicht gut eignete, selbst wenn die Temperatur des äusseren Gefässes nur wenig unter dem Schmelzpunkte war, da die Zusammensetzung der flüssigen Phase sich durch Auskrystallisierung des Hydrats während der langen Versuchsdauer zu viel änderte.

Eine andere Methode[1]) besteht darin, dass man die schon teilweise erstarrte Substanz langsam schmelzen lässt und die Temperatur von Zeit zu Zeit abliest. Die Temperatur-Zeitkurve entsteht aus zwei geraden Linien — *a* bei Anwesenheit, *b* bei Abwesenheit der festen Substanz —, die durch eine krumme Linie — bei Anwesenheit nur einer kleinen Menge der festen Substanz — miteinander verbunden sind. Diese zwei geraden Linien sollen einander an dem wahren Schmelzpunkte schneiden. Es ist mir nicht gelungen, konstante Resultate auf diese Weise zu erhalten. Auch ist die Methode dem folgenden theoretischen Einwande ausgesetzt. Da der Gleichgewichtszustand nur langsam erreicht wird, kann die Linie *a* schon bei Anwesenheit von viel fester Substanz eine höhere Temperatur als den Schmelzpunkt zeigen. Nun wird natürlich der berechnete Schmelzpunkt viel zu hoch liegen, und zwar um so höher, je grösser der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkte und der Temperatur des äusseren Bades ist.

Die Methode, die Flüssigkeit mit einigen Krystallen in einen Thermostat zu setzen und durch kleine Temperaturänderungen die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Krystalle weder grösser, noch kleiner werden, ist theoretisch sehr gut geeignet; da es aber nicht leicht ist, die Temperatur innerhalb $^1/_{20}{}^0$ konstant zu halten, habe ich diese Methode nicht angewandt.

Endlich war es möglich, die Gefrierpunkte durch eine kleine Abänderung des Beckmannschen Verfahrens mit genügender Genauigkeit — innerhalb $^1/_{200}{}^0$ — zu messen. Lässt man zum Beispiel das Hydrat $CaCl_2.6H_2O$ aus einer $50^0/_0$igen Lösung von Chlorcalcium auskrystallisieren, so wird in jeder Zeiteinheit durch Erstarrung eine gewisse Menge Wärme erzeugt; gleichzeitig wird aber Wärme durch Strahlung und Leitung verloren; und falls die Erstarrung nur langsam vor sich geht, wird die beobachtete Temperatur, die einem Gleichgewichtszustande zwischen der erzeugten und der verlorenen Wärme entspricht, zu niedrig sein. Auch wirkt die Konzentrationsänderung, die mit der Ausscheidung des Hydrats verknüpft ist, in derselben Richtung. Könnte man

[1]) Pickering, Journ. Chem. Soc. **57,** 336 (1890).

nun den Apparat vollständig gegen Wärmeverlust schützen, so würde man dadurch die beiden Fehlerquellen ausschliessen. Das Hydrat würde sich ausscheiden nur bis die Gleichgewichtstemperatur erreicht würde; und falls der Unterkühlungsgrad klein wäre, würde keine bedeutende Konzentrationsänderung stattfinden. Deshalb versuchte ich, den Apparat während des Versuchs möglichst gut zu isolieren, indem ich ihn mit Watte, nachdem ich die Flüssigkeit geimpft hatte, umwickelte. Obgleich es ungefähr 20 Minuten dauerte, bis das Gleichgewicht erreicht war, blieb doch hernach die Temperatur während 10 Minuten konstant, wie die folgenden Beobachtungen (bei Intervallen von 10 Minuten) zeigen:

2·100°	2·650°	2·717°	2·734°	2·742°	2·749°	2·758°	2·758	2·764°
2·759°	2·760°	2·761°	2·768°	7·768°	2·766°	2·763°	2·766	

Weiter fand ich durch Wiederholung des Versuchs, dass die auf diese Weise erhaltenen Resultate gut miteinander stimmten.

Die Gefrierpunkte der Chlorcalciumlösungen wurden in dem in Fig. 2 gezeichneten Apparate bestimmt.

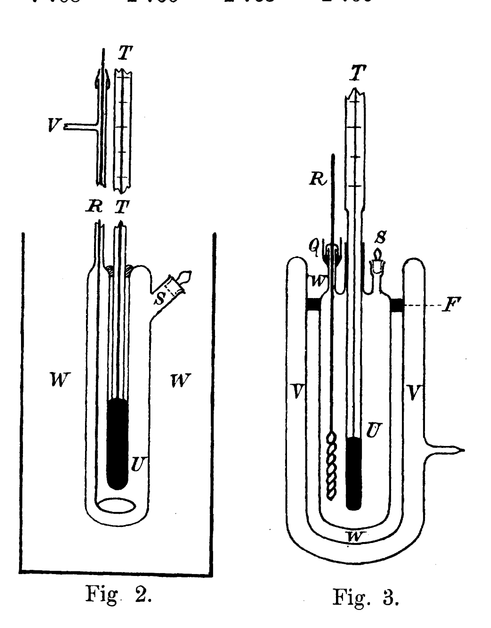


Fig. 2. Fig. 3.

Die Lösung befindet sich in dem Glasrohre *U*. *S* ist ein Seitenrohr, durch welches man Wasser aus einer gewogenen Pipette einfliessen lassen kann. *R* ist der Rührer, derselbe geht durch ein gut mit Vaseline geschmiertesStück Gummischlauch. Luft kann also nur durch *V*, das mit einem mit $CaCl_2.6H_2O$ gefüllten Rohre verbunden ist, eintreten. Das Beckmannsche Thermometer *T* wird in das mit etwas Quecksilber versehene dünnwandige innere Rohr des Apparats getaucht, und oben wird der Zwischenraum mit Watte zugepfropft, um das Thermometer festzuhalten und die Abkühlung der Quecksilberoberfläche durch Luftströme zu vermeiden. Diese Einrichtung war nötig, da manchmal aus den stärkeren Lösungen das Hydrat $CaCl_2.4H_2O$ auskrystallisierte; um dies wieder zu schmelzen, musste ich bis zu einer ziemlich hohen Temperatur erhitzen, wodurch der Nullpunkt des Thermometers geändert

wurde; das Thermometer musste also entfernt werden. Während des Versuchs wurde das Gefäss vollständig mit Watte umgeben (*WW*).

Es scheint besser, nicht fortdauernd zu rühren. Wenn die Maximaltemperatur bald erreicht ist, sinkt der Thermometerfaden durch Rühren, und zwar um 0·005—0·01°. Wahrscheinlich verlieren die äusseren Schichten der Flüssigkeit Wärme und bilden gleichzeitig wegen schlechter Wärmeleitfähigkeit einen guten Schutz gegen Wärmeverlust der inneren Schichten. Deswegen wurde die Flüssigkeit nur von Zeit zu Zeit gerührt.

Um die Gleichgewichtstemperatur zwischen der Verbindung $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ und Mischungen von Anilin und Phenol, die ich später untersuchte, zu messen, war eine weitere Abänderung der Methode notwendig. In Fig. 3 ist der dazu benutzte Apparat abgebildet.

Das Thermometer wurde in die Flüssigkeit selbst getaucht und oben an dem Gefässe fest angekittet. Um Wasserdampf abzuhalten und die Dämpfe des Anilins und des Phenols einzuschliessen, wurde ein rotierender Rührer mit Quecksilber-Luftabschluss *Q* benutzt. Durch das Rohr *S* konnten gewogene Mengen Anilin zugeführt werden. Es war aber vor allem nötig, das Gefäss besser zu isolieren, da die Versuchsdauer länger war als bei Chlorcalcium. Das Gefäss wurde daher mit einem Dewarschen Vakuumgefäss *VV* umgeben; der Zwischenraum wurde mit Watte *W* gefüllt. Um weiter den störenden Einfluss der Luftströme zu vermindern, wurde ein gut passender Filzring *F* zwischen beide Gefässe gestellt. Der Hals des inneren Gefässes wurde auch mit Watte umwickelt.

Gang der Versuche.

Die Flüssigkeit wurde in der Luft gekühlt, bis die Temperatur nur wenig über dem Gefrierpunkte war. Dann wurde der Apparat mit dem Schutze, wie oben beschrieben, umgeben; und wenn die Flüssigkeit schon um 1° unterkühlt war, wurde sie geimpft und gut gerührt. Das Rühren wurde unterbrochen, sobald die Temperatur fast konstant war, und das Thermometer wurde geklopft, bis der Faden nicht mehr stieg. Darnach wurde das Rühren von Zeit zu Zeit wiederholt, bis nach einigem Stehen eine Maximaltemperatur erreicht wurde.

Versuche mit Chlorcalcium.

Das Hydrat $CaCl_2.6H_2O$ wurde geschmolzen, zweimal umkrystallisiert und in einer Glasschale sorgfältig erhitzt, bis so viel Wasser verdampft war, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit ungefähr $CaCl_2$.

$5 \cdot 5 H_2O$ war. Dann wurde die Flüssigkeit noch einmal filtriert; davon wurden nun ungefähr 150 mg durch einen Trichter in den vorher getrockneten und gewogenen Apparat eingegossen. Zwei Proben wurden für die Analyse herausgenommen und sofort in gut geschlossenen Wägeröhrchen gewogen. Das Chlor wurde als $AgCl$ bestimmt; die Werte stimmten miteinander innerhalb 0·05 % — welches ungefähr 0·02 in dem Werte von x in der Formel $CaCl_2 x H_2O$ entspricht — überein. Nach Erstarrung des Hydrats wurde der Apparat wieder gewogen; es war also möglich, durch Zusatz von gewogenen Mengen Wasser die Lösung stufenweise zu verdünnen. Bei jeder Stufe wurde der Gefrierpunkt bestimmt.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen $CaCl_2.6 H_2O$ (fest) und $CaCl_2 x H_2O$ (flüssig).

x	Gleichgewichtstemperatur			Mittel: + 26·54° [1]	$\frac{dt}{dx}$
5·54	2·778	2·768	2·772	29·312°	2·25
5·62	2·953	2·950		29·492	2·07
5·69	3·098	3·096		29·637	1·51
5·745	3·176	3·171		29·714	1·47
5·775	3·221	3·217	3·217	29·758	1·20
5·81	3·260	3·260		29·800	1·10
5·84	3·291	3·295		29·833	0·82
5·88	3·326	3·326		29·866	0·85
5·92	3·350	3·350		29·890	0·60
5·955	3·368	3·374		29·911	0·20
5·99	3·378	3·378		29·918	0·07
6·02	3·381	3·379		29·920	— 0·15
6·065	3·375	3·371		29·913	— 0·22
6·105	3·361	3·366	3·364	29·904	— 0·91
6·16	3·313	3·315		29·854	— 0·90
6·22	3·260	3·259		29·800	— 1·10
6·28	3·195	3·192		29·734	— 1·03
6·36	3·117	3·110	3·110	29·652	— 1·53
6·44	2·990			29·530	

Diese Werte sind in Fig. 4 graphisch dargestellt und können nur als Punkte einer einheitlichen und stetigen Kurve betrachtet werden. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigt diese Kurve den Punkt der Maximaltemperatur (wenigstens innerhalb der Grenzen der analytischen

[1]) Nullpunkt des Beckmannschen Thermometers = 26·54°. Es ist aber zu bemerken, dass der Eispunkt des benutzten Normalthermometers sich seit der Aichung nach oben verschoben hatte, und zwar um 0·15°. Die Gefrierpunkte können also einen Fehler bis zu + 0·15° zeigen; die relative Genauigkeit wird dadurch nicht gestört.

Genauigkeit) genau an der Stelle, wo die Zusammensetzung der Lösung dem Punkt ($x = 6\cdot00$) entspricht.

Die wahrscheinlichen Fehlergrenzen sind:

x (absolut). 0·015 (relativ). 0·005.
T „ 0·15° „ 0·003°.

Die numerische Grösse von $\frac{dt}{dx}$ zeigt eine stetige Zu- und Abnahme. Es ist zu merken, dass ein relativer Fehler von 0·004—0·008 in den x-Werten oder von 0·001—0·018° in den Temperaturen einem Fehler von 10 % in den $\frac{dt}{dx}$-Werten entspricht.

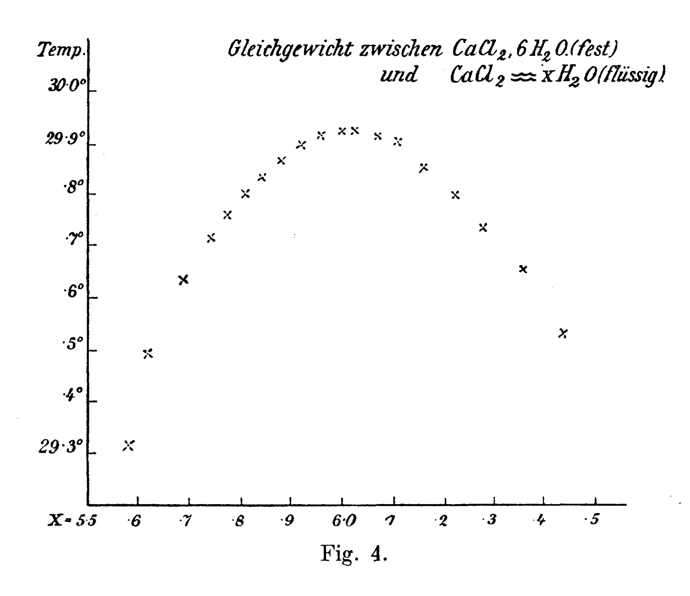


Fig. 4.

Versuche mit der Verbindung $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$.

Um ein Beispiel eines Nichtelektrolyten zu haben, entschloss ich mich, das Gleichgewicht zwischen der Verbindung $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ und flüssigen Mischungen von Anilin und Phenol zu untersuchen. Die Lage der Kurve ist schon von Schreinemakers[1]) bestimmt; seine Messungen genügen aber nicht, um die Frage zu entscheiden, ob die Äste einen Knick an dem Schmelzpunkte bilden. Ich habe viele Zeit verloren in dem Versuch, diese Verbindung ganz rein darzustellen. Es war für meinen Zweck die Krystallisation aus einem Lösungsmittel ausgeschlossen. Auch ist es mir nicht gelungen, die Verbindung durch

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 581 (1899).

teilweise Erstarrung zu reinigen, da während der Trocknung Phenol durch Verdampfung verloren wurde. Ich musste also die Bestandteile reinigen.

Anilin (aus dem Sulfat von Kahlbaum) wurde zweimal fraktioniert.

Phenol wurde destilliert, dreimal umkrystallisiert und noch einmal destilliert. In den getrockneten und gewogenen Apparat (Fig. 3) wurde ungefähr 50 mg geschmolzenes Phenol eingegossen; der Apparat wurde zum zweiten Male — und nach Zusatz von 45 mg Anilin zum dritten Male — gewogen. Die anfängliche Zusammensetzung war dadurch bekannt und konnte durch Zusatz von Anilin geändert werden. Die Messungen sind in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Diese Kurve zeigt ebensogut wie Fig. 4 die erwartete Stetigkeit, scheint aber die Maximaltemperatur bei 51 % Phenol, statt 50·25 % (der Verbindung entsprechend), zu haben. Leider konnte ich keine analytische Methode finden, Phenol und Anilin in einer Mischung derselben zu bestimmen; die anfängliche Konzentration konnte ich also nur durch Wägen in dem schweren Gefrierapparat finden, und auf diese Weise ist eine grosse Genauigkeit nicht zu erwarten.

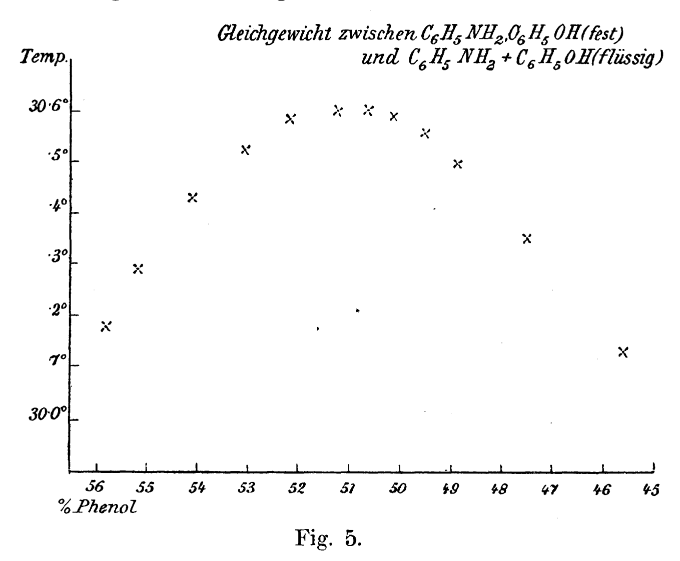


Fig. 5.

Tabelle 2.

Gleichgewicht zwischen der festen Verbindung $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH und flüssigen Mischungen von Anilin und Phenol.

% Phenol in der flüssigen Phase (x)	Gleichgewichtstemperatur (t)	$\frac{dt}{dx}$
55·8	30·181°	— 0·182
55·2	30·290	

% Phenol in der flüssigen Phase (x)	Gleichgewichtstemperatur (t)	$\frac{dt}{dx}$
54·1	30·427	— 0·125
53·1	30·529	— 0·102
52·2	30·589	— 0·067
51·3	30·601	— 0·013
50·7	30·600	0·002
50·1	30·590	0·017
49·5	30·555	0·058
48·9	30·497	0·097
47·5	30·350	0·105
45·6	30·020	0·174

Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit.

Durch die eben beschriebenen Versuche wird die Theorie Roozebooms — dass die Temperaturkonzentrationskurve des Gleichgewichts zwischen Salzhydrat und dessen gesättigten Lösungen keine Unstetigkeit an dem Schmelzpunkte zeigt — bestätigt. Es war nun von Interesse, die Änderungen der Krystallisationsgeschwindigkeit in demselben Konzentrationsgebiet zu untersuchen. Gegen kleine Spuren von Verunreinigungen ist die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr empfindlich; durch einen kleinen Zusatz eines fremden Stoffes wird die K. G. einer einheitlichen Substanz stark erniedrigt[1]). Die Gesetze dieser Erniedrigung sind noch nicht bekannt; man darf aber vielleicht vermuten, dass die Erniedrigung, wenigstens wenn der Zusatz von dem fremden Stoff sehr klein ist, proportional der Menge des fremden Stoffes sei.

Die Frage ist, ob ein Überschuss von A oder B einen gleichartigen Einfluss auf die K. G. einer dissociierenden Verbindung AB hat, d. h. ob die K. G.-Konzentrationskurve aus zwei Linien besteht, die einander an dem Punkte schneiden, wo die Zusammensetzungen der Lösung und der auskrystallisierenden Substanz gleich sind, und wo die K. G. ein Maximum ist. Ich habe daher die K. G. von $CaCl_2.6H_2O$ und von der Verbindung $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ aus ihren Lösungen mit Überschuss von der einen oder der anderen Komponente gemessen.

Im allgemeinen nimmt mit sinkender Temperatur die K. G. einer Substanz zu, und zwar proportional dem Grad der Unterkühlung. Endlich aber wird ein Temperaturgebiet erreicht, innerhalb dessen die K. G. konstant und unabhängig von der Temperatur ist. Wegen freiwilliger Krystallisation konnte ich aber diese Lösungen nicht bis zu der Temperatur konstanter K. G. abkühlen. Ich musste also, um vergleichbare Resultate

[1]) Bogojawlenski, Diese Zeitschr. **27**, 583 (1898).

zu erhalten, die K. G. der verschiedenen Lösungen nicht bei derselben Temperatur, sondern bei gleichviel Graden Unterkühlung messen. Es wurde ein Thermostat aufgebaut, aus welchem Wasser durch ein weites Glasrohr gesaugt werden konnte. Durch eine kleine Änderung der Temperatur konnte ich das Wasser immer 10° unter dem gemessenen Gefrierpunkte der Lösung halten. Die ersten Messungen wurden in einem Glasrohr von ungefähr 2·5 mm Durchmesser ausgeführt. Die Chlorcalciumlösungen wurden durch Zusatz, resp. Abdampfung von Wasser aus einer Lösung ($CaCl_2 + 5{\cdot}94\,H_2O$ nach Analyse) dargestellt. Tabelle 3 enthält die bei 10° Unterkühlung erhaltenen Werte.

Die K. G. des Hydrats $CaCl_2.6\,H_2O$ schien also mit zunehmendem Wassergehalt der Lösung stetig zuzunehmen, auch wenn der $6\,H_2O$-Punkt schon überschritten war. Es war aber möglich, dass aus den verschiedenen Lösungen beim Auskrystallisieren ungleiche Wärmemengen entstanden, und dass dadurch die Temperatur an der Trennungsfläche, die wegen Wärmeleitung aus der schon erstarrten Substanz immer höher als die des Thermostaten ist[1]), in den verschiedenen Fällen verschieden sein konnte. Obgleich dies nicht wahrscheinlich war, habe ich seitdem, um auch die Möglichkeit auszuschliessen, immer mit sehr eng ausgezogenen Röhrchen gearbeitet. In solchen Röhrchen (von ungefähr 0·5 mm Durchmesser) sind die K. G. wirklich grösser (Tabelle 4); die entsprechenden Kurven laufen aber einander parallel, wie Fig. 6 zeigt. Wir müssen daraus schliessen, dass die K. G. des Hydrats $CaCl_2.6\,H_2O$ mit zunehmendem Wassergehalt der Lösung stetig zunimmt.

Tabelle 3.

Krystallisationsgeschwindigkeit von $CaCl_2.6\,H_2O$ aus Lösungen von $CaCl_2.x\,H_2O$.
Durchmesser des Rohres: 2·5 mm.

x	K. G. boi 10° Unterkühlung
5·94	1·01 mm pro Sek.
6·03	1·13
6·37	1·30
6·54	1·47

Tabelle 4.

Krystallisationsgeschwindigkeit von $CaCl.6\,H_2O$ aus Lösungen von $CaClx\,H_2O$.
Durchmesser des Rohres: 0·5 mm.

5·78	0·88 mm pro Sek.
5·94	1·05
6·03	1·17
6·23	1·28
6·37	1·36
6·54	1·60

[1]) Wilson, Phil. Mag. (5) **50**, 238 (1900).

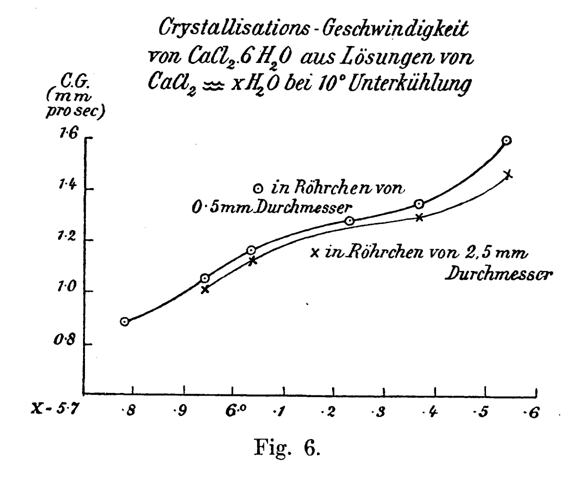


Fig. 6.

Es war nicht möglich, die Mischungen von Anilin und Phenol stark zu unterkühlen, ohne dass die Verbindung auskrystallisierte; bei dieser Substanz wurden daher die K. G.-Messungen bei 7·5° Unterkühlung ausgeführt. Da die Versuchsfehler ± 3 % betragen, kann man kaum einen Unterschied in den Geschwindigkeiten, mit welchen die Verbindung $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ aus Mischungen von 45—55 % Phenol auskrystallisiert, finden.

Tabelle 5.

Krystallisationsgeschwindigkeit von $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ aus Mischungen von Anilin und Phenol.

% Phenol in der Mischung	K. G. bei 7·5° Unterkühlung
55·8	0·68 ccm pro Min.
55·2	0·71
54·1	0·73
53·1	0·74
52·2	0·76
51·3	0·76
50·7	0·76
50·1	0·77
49·5	0·75
48·9	0·75
47·5	0·73
45·6	0·77

Krystallisationsgeschwindigkeit der Schwefelsäure.

Es blieb noch übrig, die Änderung der K. G. einer nur wenig dissociierten Verbindung mit der Konzentration der Komponenten zu untersuchen. Daher wurden Messungen der K. G. der Schwefelsäure

ausgeführt. Reine H_2SO_4 ist, wie ihr kleiner Dampfdruck zeigt, nur äusserst wenig in $H_2O + SO_3$ dissociiert, und es schien sehr wahrscheinlich, dass hier Überschüsse von SO_3 und H_2O als fremde Stoffe wirken würden.

Da es nicht möglich war, wasserfreie Schwefelsäure durch teilweise Erstarrung darzustellen, wurde SO_3 in reiner (97 %) H_2SO_4 aufgelöst und die Lösung mit $Ba(OH)_2$-Lösung (mit Kaliumtetroxalat eingestellt) titriert. Die Säure entsprach 101·27 % H_2SO_4. Aus einer gravimetrischen, als Kontrolle ausgeführten Bestimmung wurden 101·20 % gefunden. Eine Menge $H_2SO_4 . H_2O$ wurde durch teilweise Erstarrung aus einer 87·5 %igen H_2SO_4-Lösung dargestellt; durch Zusatz von kleinen Mengen „Dihydrat" konnte dann die Zusammensetzung der stärkeren Säure geändert werden. Die K. G. der Säure wurden bei Temperaturen zwischen — 20 und 0° gemessen.

Das Krystallisationsrohr und die Skala wurden in ein breites Rohr gestellt, das mit einem Rührer und einem Thermometer versehen und mit Äther gefüllt war. Dieses Rohr wurde in einer Kältemischung von Eis und Salz gekühlt; die Temperatur des Äthers blieb so während der Messung meistens innerhalb 0·2° konstant. Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

Krystallisationsgeschwindigkeit der Schwefelsäure.

	% H_2SO_4	Temp.	K. G. mm pro Sek.	K. G. bei — 10° mm pro Sek.
a.	101·27	— 16·8°	0·16	0·082
		— 15·2	0·15	
		— 9·9	0·081	
		— 8·0	0·066	
		— 5·1	0·044	
b.	100·9	— 17·3	0·24	0·14
		— 15·6	0·21	
		— 9·4	0·128	
c.	100·65	— 17·2	0·30	0·24
		— 13·5	0·27	
d.	100·39	— 14·6	0·44	0·33
		— 11·6	0·33	
		— 10·5	0·33	
		— 7·2	0·33	
		— 4·7	0·32	
e.	100·13	— 10·5	0·97	0·95
		— 8·0	0·87	

	% H_2SO_4	Temp.	K. G. mm pro Sek.	K. G. bei — 10° mm pro Sek.
e.		— 5·2	0·74	
		— 3·5	0·72	
		0·0	0·58	
f.	99·8	— 11·0	3·8	3·7
		— 7·8	3·5	
		0·0	2·45	
g.	99·63	— 10·0	2·5	2·5
		— 7·0	2·35	
		0·0	1·75	
h.	99·4	— 9·4	1·58	1·6
		— 5·0	1·45	
		0·0	0·78	
i.	98·94	— 15·2	1·10	0·95
		— 6·1	0·83	

Die Kurve (Fig. 7) stellt die Änderung der K. G. bei — 10° mit der Änderung der Zusammensetzung dar. Da zuverlässige Messungen der Gefrierpunkte der Lösungen von SO_3 in H_2SO_4 fehlen, kann ich nicht die Änderung der K. G. bei gleichem Unterkühlungsgrad zeigen. Man kann aber leicht sehen, dass der Verlauf der Kurve ganz ähnlich sein wird.

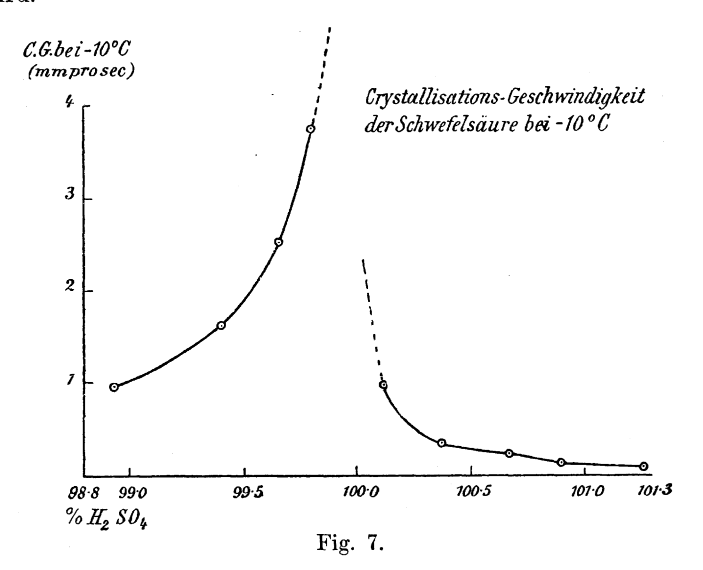


Fig. 7.

Aus der Kurve ergiebt sich, dass durch Zusatz einerseits von H_2O, andererseits von SO_3, eine plötzliche Erniedrigung der K. G. der Schwefel-

säure stattfindet. Hier fehlt der stetige Verlauf, der bei stark dissociierten Verbindungen gefunden war. In diesem Falle wirken Überschüsse von den Komponenten vielmehr als fremde Stoffe.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die Gefrierpunkte langsam krystallisierender Flüssigkeiten zu messen.

2. Es wurden die Temperaturkonzentrationskurven des Gleichgewichts in den Gebilden:

a. $CaCl_2.6H_2O$ (fest), $CaCl_2 + xH_2O$ (flüssig),

b. $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ (fest), $C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH$ (flüssig),

in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen. Die Kurven verlaufen durch den Schmelzpunkt parallel der Konzentrationsaxe und zeigen keine Unstetigkeit.

3. Es wurden die K. G. von:

a. $CaCl_2.6H_2O$ aus Lösungen von $CaCl_2 + 5{\cdot}8$ bis $6{\cdot}5\ H_2O$,

b. $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$ aus Mischungen von Anilin und Phenol,

c. H_2SO_4 aus Lösungen von SO_3 und H_2O in H_2SO_4

gemessen. Die K. G. der Verbindungen $CaCl_2.6H_2O$ und $C_6H_5NH_2.C_6H_5OH$, die beim Schmelzen stark dissociiert werden, ändern sich in einer ganz stetigen Weise mit der Konzentrationsänderung. Die K. G. der Schwefelsäure hat im Gegenteil ein scharfes Maximum, wenn die Säure ganz rein — (wasser- und SO_3-frei) — ist, und wird durch Zusatz von H_2O oder SO_3 stark erniedrigt.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für die Anregung und seine stets freundlich erteilten Ratschläge bei dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Weiter bin ich Herrn Dr. Luther, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut 1901.

Über den
Zustand und die Eigenschaften der Kolloide.

Von

Dr. **P. D. Zacharias,**

Ingenieur-Chemiker, Privatdozent für theoretische und angewandte Chemie
an der Universität zu Athen.

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Natur der Färbevorgänge[1]) bin ich zu dem Schluss gekommen, dass die Eigenartigkeit derselben davon herrührt, dass die Faser einerseits richtige Kolloide sind, und die direkt färbenden Farbstoffe andererseits mehr oder weniger kolloidalen Charakter besitzen.

Der gemeinsame Mechanismus aller Färbevorgänge ist nun folgender.

α. Der Farbstoff wird aus seiner Lösung durch die durchnässte und gequollene Faser absorbiert.

β. Der absorbierte Farbstoff wird fixiert, d. h. durch Fällung in die unlösliche Farbe verwandelt und so von der Faser festgehalten.

Als Farbstoff wird demnach jede lösliche Substanz verstanden, welche aus ihrer Lösung von der Faser absorbiert und dann zweckmässig in eine unlösliche Verbindung, die Farbe, umgewandelt werden kann. Diese Farbe kann gleich schön und brauchbar ausfallen; ist aber dies der Fall nicht, dann kann sie durch verschiedene Mittel verschönert, d. h. in schön farbige Verbindungen verwandelt werden.

Die Farbe wird allgemein nicht im Absorptionsbade, sondern in einem zweiten, dem Entwickelungsbade erzeugt, sie kann aber auch im Absorptionsbade selbst entstehen. So entsteht Berlinerblau in dem Absorptionsbade, welches Ferricyankalium und Schwefelsäure enthält; so färben die sauren Farbstoffe im sauren Bade; so wird aus Fuchsin und den anderen basischen Farbstoffen im Absorptionsbade durch Hydrolyse die kolloidale unlösliche Farbbase gesondert u. s. w.

---

[1]) Siehe *Αἱ θεωρίαι τῆς βαφῆς* (Die Theorien des Färbevorgangs) von Dr. P. D. Zacharias. 146 Seiten in 8°. Athen 1901. Auch Färberzeitung 1901, Nr. 10 und 11, Berlin.



Die Faser bleibt bei allen diesen Vorgängen neutral, nimmt keinen Teil daran; die Vorgänge können immer ausserhalb der Faser zustandekommen, und die Gegenwart der Faser beschleunigt bloss manche davon. Es ist nun bekannt, dass die Faser nicht jeden Farbstoff aus seiner Lösung vollständig entzieht. Es werden bloss solche entzogen, welche kolloidaler Natur sind, und alle diese werden aus ihren Lösungen entfernt auch durch amorphe Kohle, koagulierendes Albumin, kolloidale Metalloxyde u. s. w.

Es erhellt hieraus, dass der kolloidale Charakter bei diesen Vorgängen und im allgemeinen den Absorptionsvorgängen die grösste Rolle spielt. In folgenden Zeilen werden wir versuchen, die Kolloide und ihre Eigenschaften etwas schärfer zu definieren.

1. Die Kolloide.

Die Bezeichnung Kolloid ist von Graham einer Anzahl Substanzen gegeben worden, welche amorph sind und in ihren Lösungen durch Membranen nicht diffundieren können, im Gegensatz zu den Krystalloiden. Sie verhalten sich auch bei der freien Diffusion träge, sie bewegen sich langsam und schwerfällig, was Graham zu der Annahme führte, dieser Körperklasse komme eine grosse Molekel zu.

Betrachtet man nun das chemische Verhalten der verschiedenen Körper näher, so kommt man zur Unterscheidung zwischen krystallinischem und kolloidalem Verhalten: ersteres ist den krystallinischen Substanzen eigen, letzteres den echten Kolloiden. Es giebt noch Körper, die je nach den Umständen sich krystallinisch oder kolloidal verhalten können.

Die krystallinischen sind die relativ einfach zusammengesetzten Körper und besitzen kein allzu grosses Molekulargewicht. Sie bilden immer wohldefinierte Verbindungen von konstanter Zusammensetzung, und in ihren verdünnten Lösungen gehorchen sie den Gasgesetzen.

Die Kolloide sind dagegen immer geneigt zu Association, sie werden fast immer charakterisiert durch grosses Molekulargewicht, in ihren Lösungen gehorchen sie den Gasgesetzen nicht und bilden Verbindungen von mit Druck und Temperatur stetig wechselnder Zusammensetzung, und stetig wechselnden Eigenschaften. Sie nehmen die Krystallform entweder schwierig oder gar nicht an. Eine gewisse Molekularstruktur ist den Kolloiden eigen. Körper mit einem Molekulargewicht schon von zwischen 200 und 300 an und etwas komplizierten Bau sind bestimmt Kolloide. Die Grösse und die besondere Struktur der Kolloidalmolekeln sollen eine solche Beeinflussung zu einander bedingen, dass sie sich

nicht symmetrisch ordnen können (oder es sehr schwierig thun), und so kommen sie zu isotropen Gebilden zusammen. Darum ist auch der Kolloidalzustand oft ein vorübergehender für manche Körper, welche im Moment des Entstehens, wenn ihnen keine Zeit gegeben wird (unter den vorhandenen äusseren Bedingungen) zu geordneten krystallinischen Gebilden zusammen zu kommen, die kolloidale Form annehmen, um nach längerer Ruhe sich in Krystalle unter Wärmeentwickelung umzuwandeln.

Somit ist der Kolloidalzustand ein labiler und der krystallinische der stabile; er besitzt auch mehr Energie, welche bei der Umwandlung in die stabile Form frei wird als Wärme.

Diese Unterschiede sind scharf beim festen Zustande und den Lösungen. Bei den Flüssigkeiten findet sich ein stetiger Übergang vor; sie sind isotrop. Es giebt ja auch einige krystallinische Flüssigkeiten, diese werden aber durch Erhöhung der Temperatur in isotrope verwandelt, und da sie flüssig sind, haben sie die äusseren Eigenschaften der Kolloide.

Die Rolle der Flüssigkeiten ist sehr wichtig. Sie sind ja nicht bloss z. T. selbst Kolloide, sondern auch Kolloidbilder, indem sie mit vielen festen Körpern diese unbestimmten Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften eingehen, und meistens tritt der Kolloidalcharakter am schärfsten hervor bei Gegenwart dieser Flüssigkeiten, indem die betreffenden Körper einen halbfesten, nicht starren Zustand annehmen. Der häufigste und wichtigste Kolloidbildner ist das Wasser, und mit solchen Wasserkolloiden werden wir uns hier beschäftigen. Die Fasersubstanzen, die Albuminoide im allgemeinen, die Hydrate vieler Oxyde, die Seifen, die meisten Farbstoffe u. s. w. sind solche Körper.

Wir haben schon als erstes Merkmal der Kolloide ein grosses Molekulargewicht angegeben. In der That, die eben erwähnten Körper besitzen alle eine grosse Molekel. Die genaue Grösse derselben kann man nicht wie bei den krystallinischen bestimmen, weil bei den Lösungen derselben der osmotische Druck entweder abnorm klein ist oder ganz fehlt. Aus der chemischen Analyse aber und manchen osmotischen Bestimmungen können wir uns eine Idee davon bilden. Gelatine bekommt nach der chemischen Analyse die Formel $C_{174}H_{130}N_{66}O_{77}S = 4616$, und aus der Siedepunktserhöhung einer 1 %igen Lösung berechnet sich das Mol 5000; Hühnereiweiss bekommt nach der Analyse die Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2 = 4618$; Eiweiss des Hämoglobins die Formel $C_{680}H_{1098}N_{210}O_{24}S_2 = 16118$, während kryoskopisch für Eieralbumin das Mol 14000 gefunden wurde. Fuchsin hat nach der Ana-

lyse das Mol 337, aus Siedepunktserhöhungen aber nach Krafft 600; ähnlich zeigt Methylviolett 860 anstatt 407·9 und Benzopurpurin anstatt 724 über 3000. Die Natronseifen zeigen nach demselben Forscher überhaupt keine Siedepunktserhöhung. Es ist zu bemerken, dass obengenannte Farbstoffe und die Seifen, in Alkohol gelöst, sich ganz wie Krystalloide verhalten und die richtige Molekulargrösse zeigen, was den Einfluss der Flüssigkeit für das Zustandekommen des Kolloidalcharakters deutlich anzeigt. Die Lösungen kolloidaler Oxyde sind allgemein sehr unstabile Gebilde und zeigen überhaupt keinen osmotischen Druck, was auf die Angabe ungeheuerer Molekulargrössen führte. So wurde für kolloidale Kieselsäure aus kryoskopischen Bestimmungen das Mol 49000 gefunden.

Es ist nun gezeigt worden, dass auf Grund der molekularhypothetischen Anschauungen den Kolloiden (an sich selbst oder durch Hinzutreten der kolloidbildenden Flüssigkeit) grosse und schwere Molekeln zukommen. Aus dem Besitz schwerer und träger Molekeln rühren die übrigen Eigenschaften her; zunächst die eigentümliche Struktur. Aus verschiedenen Eigenschaften vieler Kolloide, besonders der Quellbarkeit, ist ihnen eine netzartige, wabige Struktur zugeschrieben worden. Diese Struktur der trägen Kolloide bedingt die Eigenschaften, die uns am meisten interessieren, und kann als eine notwendige Folge des Besitzes einer grossen Molekel angesehen werden. Wir sind nämlich der Ansicht, dass sie von der Form der Kolloidalmolekel selbst abhängt. Bei den kleinen, relativ leichten und einfach zusammengesetzten krystallinischen Molekeln kann die Form keinen Einfluss haben; die Molekeln, sich selbst überlassen, gehorchen den Krystallisationskräften und bilden Krystalle, also nehmen leicht den stabilen Gleichgewichtszustand an. Sobald die Molekeln grösser und von komplizierterer Zusammensetzung werden, gehorchen sie immer schwieriger den Krystallisationskräften; dazu trägt auch die Form etwas bei. Wenn nämlich die Molekeln nicht runde Gebilde sind, sondern eben, ist es klar, dass, je mehr sie Ausdehnung in der Ebene besitzen, desto mehr sie sich gegen die Krystallisationskräfte sträuben werden, zumal sie auch dann nicht starr sein können, sondern unelastisch biegsam.

Eine solche ebene und unelastisch biegsame Molekel wollen wir eine Membranmolekel nennen und den Kolloidalzustand durch das Vorhandensein derselben definieren. Solche Molekeln werden nämlich zu einem unelastischen Maschenwerk zusammenkommen, welches bis zu einem gewissen Grade quellbar und zusammendrückbar ist, was die allgemeine Charakteristik der Kolloide bildet. Diese Struktur ist unabhängig von der äusseren Form von kleinen Globülen oder Fäden

und dergleichen: sie kann bloss an den Eigenschaften geprüft werden. Es ist nun klar, dass auch grössere Zwischenräume vorkommen können, welche auch mikroskopisch sichtbar sind, wie Bütchli beobachtet hat.

Die ebene Ausdehnung der Molekel ist zuerst von O. E. Meyer[1]) für den Gaszustand befürwortet worden. Seine Betrachtungen aber sind nicht einwandsfrei[2]), und so führen wir sie hier nicht aus. Unsere Hypothese ist aus ganz anderen Betrachtungen entstanden, stützt sich auf keine Rechnung, steht auch ausser dem Bereich der unmittelbaren Kritik und wird bloss an ihrer Zweckmässigkeit geprüft werden.

Die andere wichtigste Grundeigenschaft der Kolloide, nach molekulartheoretischer Betrachtungsweise eine Folge der Grösse der Molekel, ist ihre chemische Trägheit. Sie sind nicht bereitwillig zu Wechselwirkungen und gehen Verbindungen nicht so leicht ein, wie man es bei den Krystalloiden gewohnt ist. Es sind auch die Körper meistens im Kolloidalzustande unbestimmte Verbindungen, welche einer stetigen Veränderung unterworfen sind, so dass durch Hinzutreten eines anderen wohldefinierten Körpers schwer eine bestimmte Verbindung zu bilden ist, wenn nicht das Kolloidalgebilde zerstört wird. So verhält es sich mit den Albuminoiden im allgemeinen: sie enthalten wechselnde Quantitäten Wasser, und es giebt keine bekannte Verbindung derselben nach bestimmten Verhältnissen mit irgend welcher Säure oder Salze: sie leisten den meisten milden Angriffen einen passiven Widerstand, und wenn sie reagieren, so thun sie es bloss, um zerstört zu werden. In wenigen Worten: das gewöhnliche chemische Verhalten der Krystalloide trifft bei den Kolloiden nicht zu, und man darf nicht versuchen, Reaktionen zwischen Kolloiden durch Gleichungen analog den zwischen Krystalloiden darzustellen, wenn das Produkt der Reaktion keine wohl definierte krystallinische Verbindung ist. Z. B. beim Zusammenbringen von einer Faser und der Lösung einer Säure darf keine Neutralisationsgleichung aufgestellt werden wie noch üblich ist, weil dabei keine wohldefinierte Verbindung von konstanter Zusammensetzung entsteht, u. s. w.

Wir können also sagen, im Lichte der Molekularhypothese, dass im Kolloidalzustande die Körper eine komplexe Zusammensetzung besitzen und eine grosse und schwere Molekel, die als eine unelastische Molekularmembran angesehen werden kann. Von der Komplexität und Grösse der Molekel kommt die chemische Trägheit und von der Membranform die wabige Struktur hervor. Daraus kann man sich leicht über die Ab-

[1]) Die kinetische Theorie der Gase. 1899.

[2]) Siehe W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1, 214**.



sorption durch Kolloide, die Lösung und Koagulation derselben Rechenschaft geben, und zwar auf rein mechanischer Grundlage, wenn man sich den Ausdruck erlauben darf. Es handelt sich ja um Vorgänge, welche nicht als chemisch im geläufigen Sinne bezeichnet werden können, sie gehen aber kontinuierlich in dieselben über.

Bringt man ein wabiges Kolloidalgebilde in eine die Substanz benetzende Flüssigkeit hinein, da die gemeinsame Oberfläche das Bestreben hat den grössten Wert anzunehmen, nach Verlauf einer gewissen Zeit, wird das ganze Gebilde von der Flüssigkeit vollständig durchdrungen sein. Die Flüssigkeit wird absorbiert. Dabei wird das vom Kolloid eingenommene Volum vergrössert, und die absorbierte Flüssigkeit wird festgehalten, wenn auch das Kolloid herausgenommen wird, da es unelastisch ist, und kann die Flüssigkeit nicht austreiben; dazu muss äussere Arbeit aufgewandt werden durch Druck oder Wärme und auch eine ziemlich grosse. Wie die absorbierte Flüssigkeit festgehalten wird, kann auch jede in ihr gelöste Substanz oder nachträglich durch Diffusion übergegangene festgehalten werden: wenn die absorbierte Substanz nicht flüchtig ist, bleibt sie beim Verdampfen der Flüssigkeit zurück, als ob sie mit dem Kolloid chemisch gebunden wäre, wie beim Färben der Fasern. In dieser Weise kann auch jeder poröser Körper mit sichtbaren oder unsichtbaren Poren absorbieren.

Es hängt nun von dem Energiezustande der Flüssigkeit und dem Zusammenhange des Kolloidalnetzes ab, wie weit die Quellung fortschreiten kann. Durch Temperaturerhöhung oder Konzentrationszuwachs der benetzenden Lösung kann die Quellung so weit vorgehen, dass der Zusammenhang des Netzes gelöst wird und so die einzelnen Membranmolekeln von der Flüssigkeit oder Lösung mitgerissen werden zu einem homogenen Gemische, der Kolloidallösung, dem Sol. Jedes Kolloid kann direkt oder indirekt in eine solche Lösung übergeführt werden. Reine solche Lösungen werden sehr oft durch Dialyse gewonnen, wobei das Salz, welches die Lösung bewirkt hat, entfernt wird.

Eine solche Lösung ist kein stabiles Gebilde. Entweder nimmt der gelöste Körper die krystallinische Form an (fest oder in Lösung durch Temperaturerhöhung), oder nach kürzerer oder längerer Zeit scheidet sich feste Substanz im Gelzustande aus. Diese Abscheidung kann durch verschiedene Gerinnungsmittel beschleunigt und vervollständigt werden. Das geronnene Kolloid ist einer dauernden Veränderung unterworfen. Frisch gefällt kann es in vielen Fällen durch blosse Einwirkung des Wassers wieder in Lösung gebracht werden; wenn aber durch längeres Stehen, durch Erwärmen oder andere Mittel die Veränderung weit vor-

geschritten ist, dann wird es unlöslich und kann nur indirekt wieder in Lösung gebracht werden.

2. Die Absorption.

Die Absorptionserscheinungen sind noch nicht erschöpfend studiert worden, und die bezüglichen Arbeiten sind meistens in relativ junger Zeit und unter den verschiedensten Gesichtspunkten ausgeführt worden, so dass sie sich sehr zerstreut vorfinden, und ihre Mehrzahl war mir unbekannt bei der Aufstellung meiner Färbetheorie und bei der sich daran anschliessenden Entwickelung meiner Ideen über die Natur und die Eigenschaften der Kolloide. Die letzte sogar und wichtigste Veröffentlichung van Bemmelens[1]) ist neueren Datums. Auf diese und die übrigen sehr interessanten Arbeiten dieses Forschers und vielen anderen mag bloss verwiesen werden. Unsere Arbeit, wenn auch die Resultate oft in der Hauptsache mit den anderen stimmen, ist unter ganz anderen Gesichtspunkten und ganz unabhängig entstanden, und so werde ich sie auch hier anführen.

Es ist schon angeführt worden, dass das erste Stadium des Färbevorgangs die Absorption des Farbstoffes ist. Der so absorbierte Farbstoff ist an die Faser nicht gebunden und kann immer weggewaschen werden. Wie schon mitgeteilt wurde, beruht diese Absorption in der Diffusion des Farbstoffes, in die voll durchnässte und gequollene Kolloidalfaser, ohne dass irgend welche chemische Kraft mit in Spiel gesetzt würde. Nun der nächste Schritt wäre, das Diffusionsgesetz anzuwenden, um zu der Gleichgewichtsgleichung zu gelangen. Die Berechnung ist einfach.

Nach Fick-Nernst ist die in der Zeit z durch den Querschnitt q frei diffundierende Menge:

$$S = qz \cdot \frac{p_0}{K} \cdot \frac{\partial c}{\partial x},$$

wo p_0 den Konstanten osmotischen Druck bei der Einheit der Konzentration c bedeutet nach der Gleichung $p = p_0 c$, K den Diffusionswiderstand und $\frac{dc}{dx}$ die Änderung der Konzentration mit der Höhe x. Übrigens ist die Konstante p_0/K nichts anderes als die Diffusionskonstante D in absolutem Masse.

Wenn nun die Diffusion im Kolloid nach demselben Gesetze vor sich ginge, würde die Gleichung gelten für die in dieselbe Zeit z

[1]) Zeitschr. f. anorg Chemie **23**, 321 (1900): Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. VI. Abhandlung.

hineindiffundierte Substanzmenge:

$$S_1 = qz \cdot \frac{p_0}{K_1} \cdot \frac{dc_1}{\partial x}.$$

Damit Gleichgewicht eintritt, muss die Konzentration beiderseits unverändert bleiben, also $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0$ sein; also:

$$S = S_1 = qz \cdot \frac{p_0}{K} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = qz \cdot \frac{p_0}{K_1} \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0$$

und:

$$\frac{c}{K} - \frac{c_1}{K_1} = \alpha_1.$$

Der einfachste Fall wäre so, dass der Unterschied der Integrationskonstanten gleich Null gesetzt werden könnte. Thun wir es, dann bekommen wir die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{c}{c_1} = \alpha, \tag{1}$$

wo $\alpha = \frac{K}{K_1}$, also eine Konstante ist.

Das ist ja nichts anderes als das bekannte Henrysche Gesetz, welches auch ein wahres Absorptionsgesetz ist und für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten aufgestellt wurde. Wir müssen uns aber vergegenwärtigen, dass es unter den Voraussetzungen gilt, dass im Kolloid $p = p_0 c_1$ ist, und K_1 eine von der Konzentration unabhängige Konstante.

Bei der Absorption von Gasen hat das Gleichgewicht, kinetisch betrachtet, darin seinen Grund, dass in gegebener Zeit von den als Gas vorhandenen Molekeln ebensoviel in die Lösung hineinwandern als aus der Lösung hervortreten: daraus folgt, mit van't Hoff, dass sie in der Lösung dieselbe Beschaffenheit besitzen als im Gaszustande, van't Hoff hat auch weiter mit Hilfe der Thermodynamik bewiesen[1]), dass damit ein Gas oder Dampf bei der Absorption dem Henryschen Gesetze gehorcht, muss bei gleicher Temperatur und Konzentration einen Druck ausüben, der dem osmotischen Drucke des betreffenden Körpers im gelösten Zustande entspricht. So hat man sich immer bemüht, die Abweichungen vom Henryschen Gesetze, und deren giebt es sehr viele, auf Molekularänderungen zurükzuführen. So bei der Teilung von Benzoësäure zwischen Alkohol c_1 und Wasser c galt die Teilungsgleichung:

$$\frac{c_2}{c_1} = \alpha \quad \text{oder} \quad \frac{c}{\sqrt{c_1}} = \alpha. \tag{2}$$

---

[1]) Vorlesungen über Theoretische Chemie, 2. Heft, S. 26.

Nernst hat dies erklärt durch die Annahme, die Benzoësäure sei in Benzol associiert zu zweifachen Molekeln; dann die Quantität der Molekel, die für das Gleichgewicht erforderlich ist, ist nicht mehr c, sondern $\sqrt{c_1}$. In Fällen also, wo eine ν-fache Association von statten geht, darf man beim Gleichgewichtszustande keine Konstanz des einfachen Verhältnisses der Konzentrationen c und c_1 erwarten, sondern wohl zwischen c und $\sqrt[\nu]{c_1}$.

Damit aber sind alle Fälle nicht erledigt. Bei der Absorption von Farbstoffen durch Seide, Wolle und Baumwolle, bei Farbstoffen, die von der Faser leicht wegzuwaschen sind, ist die Gleichgewichtsgleichung gefunden worden:

$$\frac{c}{c_1^\nu} = \alpha, \tag{3}$$

wo c die Konzentration im Wasser, und c_1 die Konzentration des Farbstoffes in der Faser darstellt. G. von Georgievics[1]) hat gefunden bei der Absorption von Indigosulfosäure von Seide bei 100^0 $\nu = 2$, für Methylenblau und Baumwolle $\nu = 3$, und für Tannin und Baumwolle $\nu = 2$; Appleyard und Walker[2]) fanden bei der Absorption von Pikrinsäure aus wässeriger Lösung durch Seide $\nu = 2 \cdot 7$. Dieselbe Gleichung ist auch von Schmidt[3]) gefunden worden für die Absorption von Jod und verschiedenen Säuren durch Tierkohle und von van Bemmelen bei der Absorption von Säuren und Salzen durch Kieselsäure und andere kolloidale Oxyde. Wollen wir nach der Nernstschen Auffassung auch diese Gleichung erklären, dann sollten wir annehmen, es finde im Kolloid eine ν-fache Dissociation der absorbierten Substanz statt. Aber Indigosulfosäure, Methylenblau, Pikrinsäure sind chemische Individuen; es geht auch nicht anzunehmen, dass diese Substanzen im Wasser associiert seien: Pikrinsäure z. B. existiert im Wasser nicht bloss in einfachen Molekeln, sondern ist noch weiter zum grossen Teil dissociiert in ihre Ionen.

Es ist ersichtlich, dass dem Henryschen Gesetze eine übertriebene Bedeutung gegeben worden ist, und der Versuch, alle Teilungsverhältnisse ihm unterzuordnen, ist gescheitert. Wir kommen nun zum Schluss, dass, wenn es sich thermodynamisch beweisen lässt, dass, „damit ein Gas oder Dampf (oder ein gelöster Stoff) bei der Absorption dem Henryschen Gesetze gehorcht, er bei gleicher Temperatur und Konzentration einen Druck ausüben muss, der dem osmotischen Drucke des betreffenden Körpers im gelösten Zustande entspricht", so ist damit nicht gesagt,

[1]) Sitzungsberichte der k. k. Akad. der Wiss. Wien. April 1895.

[2]) Journ. Chem. Society 1896, 1334.

[3]) Diese Zeitschr. 15, 56 (1894).

dass dies nicht der Fall ist, wenn auch bei der Absorption dem Henryschen Gesetze nicht gefolgt wird. Wir wollen damit sagen, dass man in keiner Weise gebunden ist, die Abweichungen vom Henryschen Gesetze auf Association oder Dissociation zurückzuführen, sondern man kann ruhig für die absorbierte Substanz die gleiche Molekulargrösse annehmen und anderweitig den Grund der Abweichung suchen, wenn man über Abweichungen sprechen darf; es ist nun das allgemeine Teilungsgesetz durch die Gleichung:

$$\frac{c}{c_1^{\nu}} = \alpha$$

ausgedrückt, und das Henrysche ist bloss ein Spezialfall davon, nämlich für $\nu = 1$.

Kommen wir nun auf die Entwickelung unserer Gleichgewichtsgleichung zurück: sie wurde unter der Voraussetzung gemacht, $p = p_0 c_1$, und K_1 sei eine Konstante. Die Änderung von p kann nun eine zweifache Ursache haben: zuerst eine ν-fache Association oder Dissociation, in welchen Fällen $p = p_0 \sqrt[\nu]{c_1}$ oder $= p_0 c_1^{\nu}$, oder den Einfluss des Lösungs- (oder Absorptions)mittels, deren Anziehung nach van't Hoff mit dem Quadrat der Konzentration ansteigt. Bei nicht zu grosser Konzentration und bei unmöglicher Dissociation oder Association bleibt die erste Voraussetzung $p = p_0 c$ allgemein gültig und erübrigt nichts anderes, als K_1 mit der Konzentration veränderlich anzusehen, also dass die in der Zeiteinheit diffundierende Menge im Kolloid keine konstante Zahl, sondern von der Quantität der Substanz selbst abhängig ist.

Die Beschaffenheit also des Absorptionsmittels und der absorbierten Substanz haben einen bestimmenden Einfluss auf den Absorptionsvorgang. Die gegenseitige Beeinflussung braucht allerdings keine chemische zu sein, bedingt aber eine Veränderlichkeit des Diffusionswiderstandes. Die Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes von der Konzentration können wir durch die Gleichung:

$$K_1 = \frac{A}{c_1^{\nu - 1}}$$

darstellen, wo A eine Konstante ist. Wenn $\nu = 1$, dann ist $K_1 = A$, also konstant, und wir haben den Fall des Henryschen Gesetzes. Wenn ν einen endlichen Wert > 1 besitzt, dann wird mit wachsender Konzentration der Widerstand immer kleiner, die Substanz kann leichter hinausdiffundieren, und das Kolloid wird bald gesättigt; es ist auch dazu ein grosser Überschuss der Substanz in der Lösung nötig; wenn aber c_1 immer kleiner und kleiner wird, wächst K_1 immer und immer, und

es ist bekannt, wie schwierig es ist, die letzten Anteile einer adsorbierten Substanz aus einem Kolloid wegzuwaschen.

Führen wir nun diesen Wert von K_1 in die Fick-Nernstsche Diffusionsgleichung ein, dann haben wir:

$$S_1 = qz \cdot \frac{p_0}{A} \cdot \frac{c_1^{\varepsilon - 1} \partial c_1}{\partial x}$$

und beim Gleichgewichtszustande:

$$S = S_1 = qz \cdot \frac{p_0}{K} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = qz \cdot \frac{p_0}{A} \cdot \frac{c_1^{\nu - 1} \partial c_1}{\partial x} = 0$$

und:

$$\frac{c}{K} - \frac{c_1^{\nu}}{\nu A} = \alpha_1.$$

oder für $\alpha_1 = 0$:

$$\frac{c}{c_1^{\nu}} = \alpha,$$

d. h., die Gleichung, welche den Thatsachen entspricht. Das ist die allgemeine Gleichung der Teilung bei der Absorption, wenn dabei die beteiligten Körper keine merkliche Änderung erfahren. Die verschiedenen Einflüsse, sobald sie konstant sind, machen sich in den Werten des Koëffizienten ν und der Konstanten α geltend. ν ist ein Zeichen der gegenseitigen Beeinflussung vom absorbierenden Mittel und absorbierter Substanz, welche entweder eine ν-fache Association oder Dissociation der Substanz hervorzurufen vermag oder den Diffusionswiderstand nach einem bestimmten Gesetz veränderlich macht, indem die Molekulargrösse die nämliche bleibt, oder beides kann zusammen gelten.

Aus dem soeben angeführten geht hervor, dass aus den Teilungsgleichungen keine unbeanstandbaren Schlüsse über die Molekulargrösse der geteilten Substanz zu ziehen sind. Wenn das absorbierende Mittel eine Flüssigkeit ist, dann ist der Einfluss auf den Diffusionswiderstand für nicht allzugrosse Konzentrationen allerdings zu vernachlässigen; nicht aber so für die festen und kolloidalen Absorptionsmittel. Wir werden uns hier ja mit den sogenannten festen Lösungen nicht weiter befassen, wir wollen bloss hinweisen, dass manche der Schlüsse über die Molekulargrösse der absorbierten (oder fest gelösten) Snbstanz nicht allzu sicher sind. Die Erwartung, aus dem Teilungsverhältnis zwischen Farbbad und Faser auf die Molekularbeschaffenheit des Farbstoffs in der Faser[1]) zu schliessen, ist gescheitert und muss aufgegeben werden, wie auch die Idee, die gefärbte Faser sei eine feste Lösung, wie eine feste Lösung zur Zeit definiert wird. Ähnlich verhält es sich bei der Ab-

[1]) **Nernst**, Theoretische Chemie (1. Aufl.) S. 397.

sorption von Wasserstoff durch Palladium. Sie wurde sehr eingehend studiert von Hoitsema[1]) und anderen. Die Isotherme (p, c), in der Figur punktiert dargestellt, die die Änderungen von der Konzentration des Wasserstoffs im Palladium mit dem Gasdruck desselben darstellt, steigt zuerst an, bleibt dann eine Weile nahezu horizontal, um wieder anzufangen, schnell zu steigen. Der erste Teil der Kurve wird durch die Gleichung:

$$\frac{p}{c^2} = \alpha$$

dargestellt; man hat nun daraus geschlossen, dass am Anfang der Absorption der Wasserstoff sich in Atome H spalte und als solcher aufgenommen werde, während er im Gaszustand in Molekel H_2 existiert. Wie wir aber schon gesehen haben, sind wir keineswegs gebunden an eine solche Annahme: das einfachste ist, den Wasserstoff im Palladium in ganzen Molekeln anzunehmen. Ähnliche Absorptionskurven werden auch bei Kolloidaloxyden beobachtet, und wir werden bald auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Einen interessanten Fall der Absorption, wo man den Einfluss der Association und den des veränderlichen Diffusionswiderstandes deutlich erkennt, bietet uns die Aufnahme von Schwefelsäure durch Wolle[2]). Aus verdünnten Säurelösungen absorbiert die Wolle folgende Quantitäten:

5 g Wolle, 500 ccm der Säurelösung.

H_2SO_4 anfänglich im Bade	H_2SO_4 absorbiert	H_2SO_4 zurückgeblieben	$\frac{c}{\sqrt[6]{c_1}}$
0·125 g	0·0190	0·1060	0·140
0·25	0·1085	0·1415	0·181
0·5	0·3185	0·1815	0·219
1·0	0·7935	0·2065	0·215
2·0	1·7590	0·2410	0·219

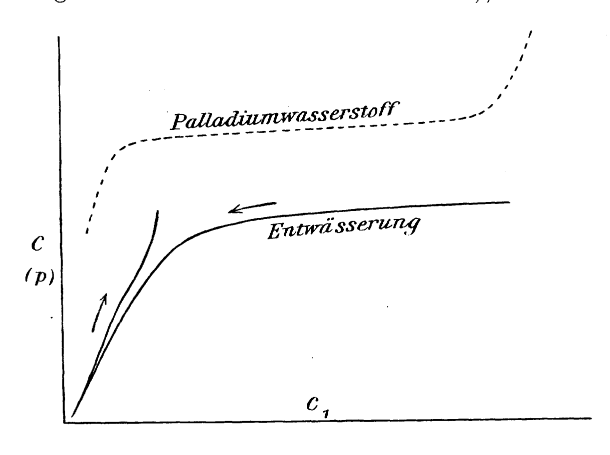
Es gilt also die Gleichung $\frac{c}{\sqrt[6]{c_1}} = \alpha$. Man sollte nun auf eine sechsfache Association der Schwefelsäure in der Wolle schliessen. Die Schwefelsäure aber, welche in der Verdünnung, in welcher sie angewendet wurde, nahezu vollständig ionisiert ist, könnte bloss ihre Dissociation einbüssen, was uns $\mu = 2$ geben würde; dann aber bleibt der Einfluss auf den Diffusionswiderstand $\lambda = 3$, so dass hier der Koëffizient ν aus den Koëffizienten $\frac{1}{\mu}$ und $\frac{1}{\lambda}$ zusammengesetzt ist, also $\nu = {}^1/_2 \cdot {}^1/_3 = {}^1/_6$. Man sieht ja auch, dass, solange nicht alle Schwefel-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895).

[2]) Knecht, Rawson, Löwenthal, Handbuch der Färbung von Spinnfasern.

säure in ganzen Molekeln aufgenommen wird, auch der Teilungskoëffizient veränderlich ist: dann wird er konstant.

Solange also v konstant bleibt, können wir sicher sein, dass keine Änderung weder im Zustande des Kolloids, noch im Molekularzustande der absorbierten Substanz im nämlichen Konzentrationsgebiet vorkommt. Die Kolloide sind aber, wie schon angedeutet wurde, keine stabilen Gebilde und bei der Absorption der Schwellung anheimgefallen. Es ist nun klar, dass sie in jedem Stadium der Quellung auch einen anderen Einfluss auf den Diffusionswiderstand und allgemein auf die absorbierte Substanz ausüben werden, so dass wir, wenn wir die Isotherme (c, c_1) verfolgen, keinen konstanten Koëffizient finden können. Das ist der Fall für die Absorption von Wasser durch Kolloidaloxyde und bei der Absorption von Salzen, die dann das Kolloid in Lösung bringen. Van Bemmelen hat diese Kurven, die Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen an der Kieselsäure[1]), dem Kupferoxyd[2]) und dem Eisenoxyd[3]) verfolgt (s. Figur). Der allgemeine Gang ist, dass sie zuerst schnell aufsteigen, dann sich biegen, um dann nahezu horizontal zu verlaufen. Diese Kurven werden in Wirklichkeit in den genannten Fällen bloss bei der Entwässerung verlaufen: Bei der Wiederwässerung fällt der horizontale Teil beinahe weg, und die Kurve steigt schnell wie bei der Absorption von Wasserstoff durch Palladium (nach dem horizontalen Teil).



Der theoretische Gang der Absorption von Wasser, wie man es bei der Gelatine zwar bemerkt, wäre, dass anfangs keine merkliche Volumänderung stattfindet; bei fortschreitender aber Absorption mit wachsendem Dampfdruck der Flüssigkeit, das Kolloid leistet immer kleineren Widerstand und schwillt immer stärker an, bis dann die Aufnahme der Flüssigkeit gleichen Schritt mit der Volumzunahme macht, welches der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie: Die Absorption, I. Abhandlung: Das Wasser in den Kolloiden, besonders in den Gel der Kieselsäure. 1897. Seite 223—356.

[2]) Ebenda **5**, 471 (1893).

[3]) Ebenda 185 (1899): Die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds.

Lösung des Kolloids entspricht. Beim Palladium wird zuerst bei kleinen Drucken von Wasserstoff genügend Widerstand gegen Volumzunahme geleistet, darum auch die konstante Gleichgewichtsgleichung in jenen Konzentrationsgebieten, dann aber fängt es an zu schwellen bis zu einem gewissen Punkt, von wo an keine merkliche Volumänderung mehr stattfindet, und der nahezu horizontale Zweig der Kurve biegt sich nach oben und steigt wieder schnell auf. Die kolloidalen Oxyde zeigen bei der Wasseraufnahme auch dasselbe Verhalten, sie schwellen wenig an, und so steigt die Wässerungskurve schnell an, und der nahezu horizontale Teil fehlt beinahe.

Solange die Kolloide der Volumvergrösserung Widerstand leisten können, schliessen sie die absorbierte Substanz unter einem grösseren Druck ein, zumal die Absorption mit Verminderung des gesamten Volums in diesem Falle begleitet ist. Das hat einen grossen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit und auf den Zustand des hineindiffundierten Körpers überhaupt. Darauf beruhen manche interessante Wirkungen der Kolloide, die als katalytisch bezeichnet werden können. Am häufigsten sind das Gerinnungen von kolloidalgelösten Niederschlägen und hydrolytische Spaltungen.

Wenn bei der Absorption eine Substanz unlöslich wird, dann wird das Gleichgewicht gestört, und eine neue Menge davon muss hineindiffundieren; das geht so weiter, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird, wobei sehr häufig die Substanz aus ihrer Lösung beinahe vollständig entfernt wird. So entstehen die Fälle der Entfärbung verschiedener Lösungen. In allen diesen Fällen sind die färbenden Farbstoffe solcher kolloidaler Natur, und die Entfärbung geschieht durch irgendwelches Absorptionsmittel, Faser, Tierkohle, kolloidale Oxyde u. s. w. So wie Knecht bemerkt[1]) beim Mischen von Lösungen von Alaun, Alizarin, *S* und Oxalsäure, oder von Zinnchlorür, Cochenille und Oxalsäure entsteht kein farbiger Niederschlag, wohl aber bei Gegenwart von Lanuginsäure, ein kolloidales Zersetzungsprodukt der Wolle, und solche Lösungen dienen auch zum direkten Färben von Wolle. Die Gegenwart des Kolloids also begünstigt die Bildung des Lacks durch den ungleich wachsenden Diffusionswiderstand für den Lack und die lösende Säure und das Unlöslichmachen des kolloidalen Farblacks. Beim Färben mit Fuchsin beschleunigt die Gegenwart der Faser die Bildung des unlöslichen Niederschlags aus kolloidaler Rosanilinbase, die immer auch ohne Gegenwart der Faser beim Stehen der Lösung entsteht, womit noch eine hydrolytische Spaltung des Farbsalzes verbunden ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 1125.

Viel auffallender sind aber diese hydrolytischen Spaltungen bei der Absorption von Neutralsalzen der Alkalien sogar durch gewisse kolloidale Metalloxyde, wie es zuerst van Bemmelen[1]) bemerkte. Lösungen von Chlorkalium, Kaliumnitrat und Kaliumsulfat in Gegenwart von frisch bereitetem, rotem kolloidalen Manganoxyd werden sauer, indem sie zum Teil hydrolytisch gespalten werden in KOH und freie Säure, wovon das Alkali stärker absorbiert wird. Elektrolyte, wie Nernst nachgewiesen hat, diffundieren als ganze Salze, die beiden Ionen also in äquivalenten Quantitäten, weil sie von elektrischen Kräften dazu gezwungen werden. Im Kolloid ist aber die Sache anders. Die Salzionen nämlich, z. B. $2K^{\cdot}$, SO_4'', treffen die Ionen des Wassers, $H^{\cdot}$, OH', welche, wenn auch in sehr geringer Quantität, immer existieren, und da KOH sehr gierig vom Manganoxyd festgehalten wird, diffundiert es viel langsamer heraus als die Schwefelsäure, $2H^{\cdot}$, SO_4''. Durch das Heraustreten der Säure wird aber das Gleichgewicht gestört, neue Hydroxyl- und Wasserstoffionen bilden sich und neue KOH- und H_2SO_4-Mengen, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Sind die Umstände so, dass die Säure schwieriger hinausdiffundiert, dann wird die Lösung alkalisch. Diese Wirkungen sind nicht rein chemisch, z. B. Baryumchlorid wird durch gerinnendes Arsensulfür nach Linder und Picton in HCl und $Ba(OH)_2$ gespalten, und das fest gehaltene Baryumhydroxyd kann leicht durch Salze verdrängt werden. Ausserdem finden alle diese Vorgänge viel leichter und besser statt bei frisch bereiteten Niederschlägen, so dass sie viel mehr von der Struktur des Materials als von seiner chemischen Natur abhängen. Es ist aber doch unzweifelhaft, dass eine Art verwandtschaftlicher Beeinflussung hier vorkommt, und die weitere Verfolgung dieser Verhältnisse würde zu einer mechanischen Erklärung der chemischen Verwandtschaft führen.

3. Lösung und Gerinnung.

Wir haben schon erwähnt, dass bei der Absorption die Volumzunahme so weit fortschreiten kann, dass der Zusammenhang des Netzwerkes gelöst wird, und die Substanz in eine Kolloidallösung, einen Sol, übergeht. Nach unserer auf molekularhypothetischem Boden entwickelten Ansicht werden die einzelnen Membranmolekeln von der Flüssigkeit mitgerissen, so dass ein homogenes flüssiges Ganze entsteht. Eine solche Lösung besitzt manche besondere optische Eigenschaften[2]), welche sie von einer Krystalloidenlösung, welche sich ganz wie eine homogene Flüssigkeit

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **23,** 324 (1881).

[2]) Lottermoser, Über anorg. Kolloide 1901. Sammlung von Ahrens. Bd. VI.

verhält, unterscheiden und sie mehr als ein mechanisches Gemenge erscheinen lassen. Die wirkliche Lösung ist aber auch in aller Strenge nichts anderes als ein Gemenge einer molekularen, durch Diffusion entstandenen Mischung, und es soll nun bloss von der Grösse und Form der schwebenden Partikelchen der Unterschied zwischen beiden abhängen. Dazu spielt auch das Lösungsmittel, allgemein in unseren Betrachtungen das Wasser, eine schwer zu bestimmende Rolle. Es scheint, dass im Hydrosol die gelöste Substanz mit sehr viel Wasser gebunden sei. Man ist ja jetzt der Ansicht mehr zugeneigt, die gelösten Krystalloidmolekeln und die Ionen mit Wasser gebunden anzusehen; das ändert an den osmotischen Gesetzen nichts. Ferner ist aber der Einfluss des Krystallwassers auf die Eigenschaften mancher Lösungen bekannt. Eine ähnliche unumschränkte Bindung von Wasser soll auch das Fehlen des osmotischen Druckes der Hydrosole bedingen. So erklären sich die im Wasser von Kraft gefundenen abnormen Molekulargewichte von Farbstoffen (Fuchsin, Benzopurpurin u. s. w.), während sie im Alkohol das Normale zeigen. In Wahrheit werden auch diese sehr wasserreichen Verbindungen wirklich dargestellt. Kieselsäure wird aus Wasserglaslösungen je nach der Verdünnung mit wachsendem Wassergehalt gefällt, sie kann bis 95 % Wasser enthalten, und man kann sich denken, dass sie in der Lösung mit noch mehr Wasser in Verbindung war. Diese Verbindungen sind auch nicht unbegrenzt haltbar; sie gehen in wasserärmere über, nehmen von neuem Wasser nur in beschränktem Masse an und können durch blosses Wasser nicht immer wieder in Lösung gebracht werden. Die Molekeln haben beim Gerinnen ihre Biegsamkeit eingebüsst und können nicht so leicht nach beiden Richtungen ihren Zustand ändern und fortwährend in wasserärmere oder wasserhaltigere übergehen, wie sie es in der Lösung thun. Die wasserhaltigere Verbindung ist die mehr Energie enthaltende, z. B. enthält Kieselsäure mit 95 % Wasser 76 Kal., während mit 27 % bloss 21 Kal. u. s. w., darum gehen die wasserreicheren in die wasserärmeren unter Wärmeentwickelung über und können es umgekehrt nicht thun ohne Zuführung von Energie, welche hier durch die Einwirkung des Natrons und die Arbeit der Verdünnung gegeben wird. Jeder Hydrosol ist nun gegen seinen Gel die unbeständige Form und geht in denselben automatisch und unter Wärmeentwickelung über.

Der Vorgang der Gerinnung erfolgt also freiwillig, wie schon Graham erwähnt. Er ist mit einer Molekularveränderung, welche keine chemische zu sein braucht, verbunden und erfolgt immer unter Wasserverlust der Molekel; an diesen Vorgängen beschleunigend und fördernd wirken Temperatur und die jeweiligen Gerinnungsmittel, deren Einwirkung eine

katalytische genannt werden kann, da sie bloss einen Vorgang beschleunigen, der freiwillig langsam vor sich geht.

Ist einmal ein Kolloid aus seinem Sol gefällt, so ist es einem stetigen Vorgang der Stabilisierung unterworfen, immer durch Wasserverluste und physikalische Molekularveränderungen, welche wieder durch Wärme und verschiedene Zusätze katalytisch beschleunigt werden. Diese Stabilisierung ist immer mit Verlust der Absorptionseigenschaften und der Löslichkeit verbunden, stellt auch manchmal eine kontinuierliche Zustandsänderung in sehr weiten Temperaturgebieten dar, wie dass bei kolloidalen Oxyden vorkommt, welche ihren Zustand kontinuierlich bis zur Rot- und Weissglut ändern; und dann nach noch längerem Glühen einen stabileren Gleichgewichtszustand bekommen, was sich an der Verminderung ihres Lichtemissionsvermögens kund giebt. Andere kommen unter geeigneten Umständen auch wirklich in stabiles Gleichgewicht, indem sie Krystalle bilden wie die Kieselsäure und die Kohle.

Wir sind nun zum Schluss unserer Betrachtungen gekommen. Wir haben uns bemüht, nachzuweisen, dass der Kolloidalzustand ein sehr allgemeiner ist, dass er einen mehr oder weniger unstabilen Zustand darstellt, der immer nach einer stabilen Gleichgewichtslage (die der krystallinischen Körper) strebt, die manchmal allerdings nie erreicht, dass die Körper in diesem Zustande leicht zur Association geneigt sind, und haben die Tendenz, in komplexen, sehr energiereichen grossen Molekeln zusammen zu kommen, insbesondere mit Flüssigkeiten in unbestimmte Verbindungen zu treten, indem sie mit wachsenden Mengen davon verbunden vorkommen, bis sie endlich in einen Sol übergebracht werden. Diese Lösung stellt ein sehr labiles Gebilde in den meisten Fällen dar, und die gelöste Substanz scheidet sich von selbst langsam aus. Diese Gel- und Solbildung wird ausserdem begünstigt durch die Membranform der Molekel. Ein Gel stellt ein molekulares Maschenwerk dar, in welchem auch mikroskopisch sichtbare Kanäle und Räume vorkommen können, welche der Sitz der Absorptionserscheinungen ist. Bei diesen verhält sich das Absorptionsmittel neutral und wirkt vorwiegend bloss durch seine Struktur und den dabei sich in seinem Inneren vorfindenden grossen Druckkräften ein. Diese Wirkungen sind sehr mannigfaltig und sehr wichtig, wie aus den wenig angeführten Beispielen hervorgeht, beides in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht, dass sie die Aufmerksamkeit der Fachleute mehr auf sich lenken dürfen, als es bisher der Fall gewesen.

Athen, Oktober 1901.

Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. I.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 5 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

In vorigen Abhandlungen[1]) habe ich einige theoretische Betrachtungen über Dampfdrucke ternärer Gemische mitgeteilt. Ich werde jetzt einige experimentelle Bestimmungen im System: Wasser, Aceton und Phenol besprechen. Ich habe dieses System gewählt, da in diesem auch zwei flüssige Schichten auftreten können, und auch da bei Temperaturen oberhalb 68° die Binodalkurven in diesem System aus geschlossenen Kurven mit zwei Faltenpunkten bestehen. In einer vorigen Abhandlung[2]) habe ich die Gleichgewichte im System: Wasser, Aceton und Phenol ausführlich besprochen und die Lagen der Binodalkurven für verschiedene Temperaturen abgeleitet, so dass ich dafür auf diese Abhandlung zurückweise. Der Grundbau für das ternäre System wird natürlich angegeben durch die drei binären Systeme: Wasser—Phenol, Wasser—Aceton und Phenol—Aceton, so dass wir erst die Dampfdrucke in diesen drei binären Systemen besprechen müssen.

II. Wasser und Phenol.

Die Dampfdrucke im System Wasser—Phenol habe ich in einer vorigen Abhandlung[3]) schon besprochen und teile hier nur noch in kurzem einiges mit.

Wie bekannt, können im System Wasser—Phenol zwischen der Übergangstemperatur $\pm 1{\cdot}5^0$ und der kritischen Mischungstemperatur $\pm 68^0$ drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein, nämlich zwei flüssige Schichten und Dampf. Im folgenden werde ich den Dampf immer durch D angeben und die beiden flüssigen Schichten durch

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 257. 413 und 710; **37,** 129, **38,** 227 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **33,** 78 (1900). [3]) Diese Zeitschr. **35,** 459 (1900).

L_W und L_{Ph}; L_W ist die wässerige Schicht und L_{Ph} diejenige, welche am meisten Phenol enthält. Das Dreiphasensystem: $L_W + L_{Ph} + D$, das nur zwischen den Temperaturen 1·5 und 68° bestehen kann, wird bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck haben, welche mit der Temperatur wächst; zu jeder Temperatur wird auch eine bestimmte Zusammensetzung der drei Phasen gehören. In folgender Tabelle habe ich den Dampfdruck und die Zusammensetzungen der drei Phasen noch einmal angegeben.

Tabelle 1.

T	P	L_W	L_{Ph}	D
29·8°	29 mm	8 %	70%	5·96% Phenol
38·2	48	9·5	67	6·98 „
42·4	62	10	66	6·91 „
50·3	94	12	63	7·28 „
56·5	126	14·5	60	7·83 „
60·1	150	17	57	8·06 „
64·4	182	22·5	48	8·66 „

Wie man aus voriger Tabelle sieht, enthält der Dampf immer noch weniger Phenol als die wässerige Schicht L_W; wenn man also bei konstanter Temperatur die wässerige Schicht destilliert, so wird diese sich trennen in Dampf und die Schicht L_{Ph}.

Ausserhalb des Dreiphasensystems: $L_W + L_{Ph} + D$ habe ich auch noch das Zweiphasensystem: $L + D$ für verschiedene Temperaturen (nämlich 56·3, 75 und 90°) bestimmt. Im folgenden komme ich auf diese Bestimmungen zurück.

III. Wasser und Aceton.

In diesem System können, so weit untersucht, zwei flüssige Schichten nicht miteinander im Gleichgewicht sein. Man hat hier also nur die Dampfdrucke der binären Gemische: $L + D$ zu betrachten.

Eine ausführliche Untersuchung hat Herr A. E. Taylor mitgeteilt[1]). Er bestimmte bei verschiedenen Temperaturen den Dampfdruck von Wasser—Acetongemengen, welche 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 % Aceton enthielten.

Ich habe ebenfalls den Dampfdruck einiger Wasser—Acetongemische bestimmt, nämlich von Gemischen, welche 8·04, 15·6 und 82·94 % Aceton enthalten. In folgender Tabelle 2 sind diese Bestimmungen angegeben, nämlich unter T die Temperatur und unter P der Druck in mm Quecksilber.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. 4, 290. 355. 675.

Diese und alle folgenden Bestimmungen sind ausgeführt in einem der Apparate, welche ich schon früher[1]) beschrieben habe.

Tabelle 2.

8·04% Aceton.

T	37·3	40·2	43·1	48·3	50·5	53·1	57·6	60·4	63·1	65·7°
P	114	132	151	193	214·5	240·5	292	329	366	408
T	68·1	71·8	75·5	78·8	82·4°					
P	447·5	521	600	677	766					

15·6% Aceton.

T	35·7	40·0	45·2	49·6	54·1	57·85	62·0	65·7	68·9	71·45	74·3°
P	155	189	240	290·5	351	410	481	554	626·5	690·5	761

82·94% Aceton.

T	28·9	34·5	40·2	45·3	48·6	51·2	54·2	56·6	59·7°
P	236	298·5	376	457	518	570	635	693	770

Aus den vorigen Bestimmungen und denjenigen Taylors kann man durch Interpolation (einige Male ist dazu auch eine kleine Extrapolation nötig) die Siedepunktskurven bei konstantem Druck und die Druckkurven bei konstanter Temperatur ableiten. In den zwei folgenden Tabellen teile ich nur diejenigen mit, welche ich für die Ableitungen im ternären System brauchen werde.

Tabelle 3.

Dampfdrucke bei 50°.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20	30	40	50	60	70	80	82·94	90	100°
P	92	209	221	296	324	395	447	477	498	516	536	545	564	605

Dampfdrucke bei 56·5°.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20	30	40	50	60	70	80	82·94	90	100°
P	126	278	295	387	422	510	570	605	633	654	682	691	716	760

Dampfdrucke bei 68°.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20	30
P	214	447	468	606	656	± 780

Dampfdrucke bei 75°.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20
P	289	589	618	± 780	± 870

Die Konzentrationen der Gemenge sind in Prozenten Aceton angegeben. Unter 0% Aceton findet man also die Dampfdrucke von reinem Wasser, unter 100% Aceton die von reinem Aceton. Meine Bestimmungen bei 8·04 und 15·6% Aceton sind ein wenig höher als aus den Bestimmungen Taylors folgen würde; die Bestimmungen mit

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 459 (1900).

82·94 % stimmen jedoch überein. Bei 68° übersteigt der Dampfdruck von Wasser—Acetongemengen, welche 30 % Aceton enthalten, jedoch schon den Atmosphärendruck, so dass diese Bestimmungen nicht mit höherem Acetongehalt fortgesetzt sind; dasselbe ist auch der Fall bei 75°. Um die Dampfdruckkurven zu erhalten, kann man den Druck als Funktion des Acetongehalts der Flüssigkeit aussetzen. Man erhält dann etwas, wie in Fig. 1 angegeben. Diese Figur ist jedoch nur schematisch; um hieraus genauere Ableitungen zu erhalten, habe ich diese und alle folgenden Kurven, welche ich noch besprechen werde, viel grösser gezeichnet, nämlich auf Millimeterpapier, wobei 1 mm angiebt: 0·4 % Aceton und 2 mm Quecksilberdruck. Aus Fig. 1 kann man also graphisch, bei einer gegebenen Temperatur, den Dampfdruck eines Wasser—Acetongemenges von bestimmter Zusammensetzung ableiten; ebenso kann man den Acetongehalt finden, welche ein Wasser—Acetongemenge haben muss, um bei einer gegebenen Temperatur einen bestimmten Dampfdruck zu haben. Im ternären System werde ich diese Ableitungen brauchen. Tabelle 3 und Fig. 1 geben die Dampfdruckkurven an; man kann jedoch auch die Siedepunktskurven ableiten, und man findet Tabelle 4, welche die Siedepunkte der Flüssigkeiten für zwei Drucke enthält, welche ich im ternären System brauche.

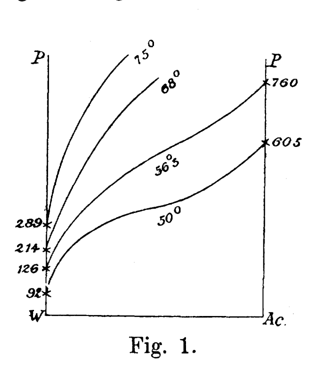


Fig. 1.

Tabelle 4.

Siedepunkte unter einem Druck von 760 mm.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20	30	40	50	60	70	80	82·94	90	100
T	100	82·1	80·6	74·2	71·6	67·4	64·6	63·2	61·8	60·7	59·5	59·2	58.1	56·5°

Siedepunkte unter einem Druck von 380 mm.

% *Ac.*	0	8·04	10	15·6	20	30	40	50	60	70	80	82·94	90	100
T	81·7	64	62·6	56	54	49	46	44·2	42·7	41·9	40·8	40·5	39·6	37·4°

Mit Hilfe dieser Tabelle kann man also die Siedepunktskurven für Drucke von 760 und 380 mm zeichnen und daraus z. B. den Siedepunkt einer Flüssigkeit, welche eine bestimmte Menge Aceton enthält, bei 760 oder 380 mm Druck ableiten. Im ternären System werde ich dieses benutzen.

IV. Aceton und Phenol.

In diesem System habe ich, insoweit untersucht, niemals zwei flüssige Schichten miteinander im Gleichgewicht gefunden. Die Dampf-

druckbestimmungen in diesem System werde ich hier noch nicht besprechen, sondern zugleich mit den anderen Bestimmungen im ternären System.

V. Die Binodalkurven im System Wasser—Aceton—Phenol.

Aus den früher (l. c.) mitgeteilten experimentellen Bestimmungen in diesem ternären System kann man die Lagen der Binodalkurven für jede Temperatur ableiten. So findet man z. B.

Tabelle 5.

Zusammensetzungen der Lösungen der Binodalkurve bei 56·5°.

% *W*	85·5	89·0	89·1	86·5	82·5	79·1	67·9	59·3	48·1	36·9	26
% *Ac.*	0	1·7	3·9	7·5	11·5	14·6	22·2	27·7	32·5	37·1	34
% *Ph*	14·5	9·3	7·0	6·0	6·0	6·3	9·9	13·0	19·4	26·0	40
% *W*	22·7	23·9	25·9	27·9	30·8	32·0	34·5	36·9	38·8	40	
% *Ac*	22·8	16·1	12·1	9·1	5·7	4·5	3·0	1·6	0·7	0	
% *Ph*	54·5	60·0	62·0	63·0	63·5	63·5	62·5	61·5	60·5	60	

Mit Hilfe dieser Tabelle kann man die Binodalkurve für 56·5° in einem Dreieck zeichnen. In Fig. 2 findet man eine schematische Abbildung, worin die Buchstaben *W*, *Ac* und *Ph* die drei Komponenten: Wasser, Aceton und Phenol angeben. L_W und L_{Ph} sind die beiden Schichten, welche miteinander im Gleichgewicht sein können, wenn noch kein Aceton dabei ist. Nach Tabelle 5 enthält die wässerige Schicht L_W bei 56·5° also 14·5% Phenol, die phenolreiche Schicht L_{Ph} jedoch 60% Phenol. Die Binodalkurve, mit Hilfe der Tabelle 5 gezeichnet,

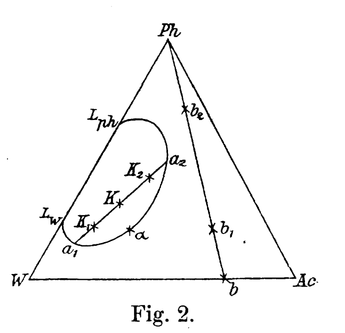


Fig. 2.

hat etwa eine Form, wie durch $L_W\ a_1\ \alpha a_2\ L_{Ph}$ angegeben. Diese Binodalkurve teilt die Ebene des Dreiecks in zwei Teile, der ausserhalb der Binodalkurve liegende Teil giebt das homogene Feld an, nämlich wo die Flüssigkeiten homogen bleiben; der Teil innerhalb der Binodalkurve ist das heterogene Feld, nämlich wo Trennung in zwei flüssigen Schichten stattfindet. Die Lösungen der Binodalkurve gehören zwei an zwei bei einander; es kann nämlich mit jeder bestimmten Lösung der Kurve eine andere Lösung derselben Kurve im Gleichgewicht sein. So können z. B. L_W und L_{Ph} miteinander im Gleichgewicht sein, wie es jedoch mit den anderen Lösungen ist, und wo der Faltenpunkt α liegt, wo zwei flüssige Schichten identisch werden, das ist aus Ta-

belle 5 jedoch nicht abzuleiten und muss auf ganz andere Weise bestimmt werden.

Nehmen wir z. B. ein Wasser—Aceton—Phenolgemisch, dessen Zusammensetzung durch K angegeben wird. Bringen wir dieses Gemisch auf 56·5°, so wird es sich in zwei flüssigen Schichten trennen, welche Zusammensetzung wir in Fig. 2 durch a_1 und a_2 angeben werden. Diese beiden Punkte sind leicht zu finden, wenn man die beiden Schichten analysieren kann. Dies ist jedoch nicht immer möglich, denn es können Schwierigkeiten verschiedener Art auftreten, wie z. B. in diesem System die Erscheinung, dass die zwei Schichten, nachdem sie, um Gleichgewicht zu erreichen, kräftig durcheinander geschüttelt sind, sich nur erst nach tagelangem Stehen ganz voneinander trennen. Die Zusammensetzung der beiden konjugierten Lösungen habe ich in diesem Falle auf folgendem Wege gefunden.

Ich setze voraus, dass die Lage der Binodalkurve bekannt ist; diese Lage ist nämlich, wie ich früher besprochen habe (l. c.) zu finden, ohne die Flüssigkeiten zu analysieren. Nehmen wir jetzt eine ternäre Flüssigkeit von bestimmter Zusammensetzung, welche zu erhalten ist, wenn die drei Komponenten in bestimmtem Verhältnis bei einander gefügt werden. Sei K (Fig. 2) der Punkt, welcher diese Flüssigkeit angiebt. Es wird sich jetzt K in zwei Schichten trennen, welche ich a_1 und a_2 (Fig. 2) nennen werde, und welche mit K auf einer Geraden liegen müssen. Es ist jetzt die Frage, a_1 und a_2 zu finden. Da die beiden Schichten sich nur schwierig voneinander trennen, so wird die Emulsion der Schicht a_1 nach einiger Zeit noch etwas der Schicht a_2 enthalten. Analysiert man also ein wenig dieser Schicht, so wird die Bestimmung nicht den Punkt a_1 geben, sondern einen Punkt K_1 auf der Geraden $a_1 K a_2$. Ebenso findet man statt des Punktes a_2 einen Punkt K_2 auf der Geraden $a_1 K a_2$. Es sind jetzt drei Punkte bekannt, nämlich K_1, K und K_2, und es müssen diese auf einer Geraden liegen, was also eine Kontrolle für die Genauigkeit der Analyse giebt. Bestimmt man jetzt die beiden Schnittpunkte dieser Geraden $K_1 K K_2$ mit der Binodalkurve, so erhält man die Punkte a_1 und a_2, also die Zusammensetzungen der beiden konjugierten Flüssigkeiten.

Auf diese Weise habe ich die Zusammensetzung der konjugierten Lösungen gefunden, welche ich in folgender Tabelle 6 angegeben habe; die nebeneinander gestellten Lösungen sind miteinander im Gleichgewicht.

Die Bestimmung der konjugierten Lösungen ist hier also gelungen, da man im stande ist, Lösungen, welche Wasser, Aceton und Phenol enthalten, zu analysieren. Man kann jedoch auch noch die konjugierten

Lösungen bestimmen, wenn eine Analyse der Flüssigkeit unmöglich ist. Wie wir im folgenden sehen werden, kann dieses mit Hilfe der Dampfdruckbestimmungen geschehen. Ich habe, wie wir weiter unten sehen werden, auf diesem Wege auch die Lage der konjugierten Lösungen in diesem System bestimmt und mit den Bestimmungen der Tabelle 6 eine genügende Übereinstimmung gefunden.

Tabelle 6.

Zusammensetzungen der konjugierten Lösungen bei 56·5°.

Zweig $L_W\alpha$.			Zweig $L_{Ph}\alpha$.		
% *W*	% *Ac*	% *Ph*	% *W*	% *Ac*	% *Ph*
85·5	0	14·5	40	0	60
88·8	1·2	10·0	29·3	7·3	63·4
89·1	3·9	7·0	23·5	17·1	59·4
88·6	5·3	6·1	22·5	22·8	54·7
86·7	7·3	6·0	22·5	28·0	49·5
85·5	8·5	6·0	22·9	28·8	48·3
76·0	16·9	7·1	28·6	36·1	35·3
75·1	17·5	7·4	28·8	36·3	34·9
69·5	21·5	9·0	34·0	37·5	28·5

Wie man aus Tabelle 6 sieht, wird der Phenolgehalt der wässerigen Lösung durch Acetonzusatz erst erniedrigt und danach erhöht; der Phenolgehalt der anderen Schicht wird jedoch erst erhöht und danach erniedrigt. In Punkt α der Binodalkurve werden die beiden Schichten identisch; dieser Punkt teilt die Binodalkurve in zwei Teile; mit jeder Lösung des Teiles $L_W\alpha$ kann eine bestimmte Lösung des Teiles $L_{Ph}\alpha$ im Gleichgewicht sein.

Wie schon in einer vorigen Abhandlung (l. c.) gesehen, ziehen die Binodalkurven sich bei Temperaturerhöhung zusammen; die beiden Punkte L_W und L_{Ph} der Fig. 2 nähern einander und fallen bei $\pm 68^0$ zusammen. Bei dieser Temperatur, die kritische Temperatur im System Wasser—Phenol, berührt die Binodalkurve also die Seite *W—Ph* des Dreiecks; bei noch höheren Temperaturen trennt die Binodalkurve sich von der Seite *W—Ph* los und liegt ganz innerhalb des Dreiecks. Man hat also dabei den Fall, dass in den drei binären Systemen keine, im ternären System jedoch wohl Schichtenbildung möglich ist. Bei Temperaturerhöhung wird das heterogene Feld fortwährend kleiner und verschwindet bei $\pm 92^0$.

VI. Die Dampfdrucke im System: Wasser—Aceton—Phenol.

Nehmen wir in Fig. 2 auf Seite *W—Ac* des Dreiecks einen Punkt *b*. Dieser Punkt giebt eine wässerige Acetonlösung an, welche eine be-

stimmte Menge Aceton enthält, jedoch noch kein Phenol. Ziehen wir jetzt die Gerade *Ph—b*; nehmen wir hierauf einen Punkt b_1. Dieser Punkt giebt eine Wasser, Aceton und Phenol enthaltende Lösung an, in welcher das Verhältnis Wasser—Aceton jedoch dasselbe ist wie für Lösung *b*. Jeder Punkt der Geraden *Ph—b* entspricht also einer Lösung, in welcher das Verhältnis Wasser—Aceton dasselbe ist wie in *b*, und kann also erhalten werden durch Lösen von Phenol in der Flüssigkeit *b*.

Ich arbeitete jetzt auf folgende Weise. Nehmen wir als Beispiel, dass der Punkt *b* eine wässerige Acetonlösung angiebt, welche 82·94 % Aceton enthält. Ich bestimmte von dieser Lösung die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen. In Tabelle 13 findet man diese Bestimmungen unter 0 % Phenol angegeben. Danach nahm ich wieder eine Lösung *b* und fügte Phenol hinzu. Das Verhältnis: Wasser—Aceton blieb dadurch ungeändert, nämlich: 17·06 : 82·94. Der Phenolgehalt auf die ganze Menge berechnet war 6·02 %. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist also bekannt, nämlich 6·02 % Phenol und 93·98 % eines Wasser—Acetongemenges, in welcher das Verhältnis von Wasser und Aceton 17·06 : 82·94 ist. Sei b_1 (Fig. 2) diese Lösung. Ich bestimmte wieder die Dampfdrucke dieser Lösung bei verschiedenen Temperaturen. In Tabelle 13 sind diese Bestimmungen unter 6·02 % Phenol angegeben. Danach nahm ich eine Lösung, welche 12·96 % Phenol enthielt und bestimmte ihre Dampfdrucke, wie wieder in Tabelle 13 zu finden ist. Wie man aus dieser Tabelle 13 weiter sieht, sind auch noch die Dampfdrucke bestimmt von Lösungen, welche 21·76, 29·93, 43·22, 50·35, 60·82, 66·25, 73·85 und 79·41 % Phenol enthalten, also von elf Lösungen, welche alle auf der Geraden *Ph—b* der Fig. 2 liegen.

Wenn man den Punkt *b* der Geraden *W—Ac* entlang verschiebt und also die Gerade *Ph—b* dreht, so erhält man wieder ganze Reihen von Lösungen, in welchen das Verhältnis Wasser—Aceton jedoch anders ist. Fällt *b* mit *W* zusammen, so hat man Lösungen ohne Aceton und also das binäre System: Wasser—Phenol, schon früher besprochen. Fällt *b* mit Punkt *Ac* zusammen, so hat man das binäre System: Aceton —Phenol.

Wie man aus den folgenden Tabellen 7—15 sieht, habe ich die Dampfdrucke für verschiedene solcher Reihen bestimmt, nämlich für Reihen, in welchen der Punkt *b* einen Acetongehalt von 8·04, 15·6, 22·52, 31·82, 50·17, 67·05, 82·94 und 100 % angiebt.

Tabelle 7.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 91·96 : 8·04.

0 % Phenol.

T	37·3	40·2	43·1	48·3	50·5	53·1	57·6	60·4	63·1	65·7	68·1°	71·8	75·5	78·8	82·4°
P	114	132	151	193	214·5	240·5	292	329	366	408	447·5	521	600	677	766

1·22 % Phenol.

T	41·0	45·1	49·8	56·6	60·8	65·3	69·0	72·8	75·0	78·1	80·5	83·3°
P	133·5	162	201	272	326	390	450·5	526	572	640	700·5	768

2·41 % Phenol.

T	39·5	47·2	52·0	56·9	62·1	67·1	70·7	74·2	77·2	80·2	83·7°
P	119·5	172·5	214	266	330·5	405	470	538	601	669·5	754·5

5·93 % Phenol.

T	38·7	44·8	50·0	53·9	58·1	62·1	66·0	70·3	74·1	78·2	82·2	86·6°
P	103	137	175	210	253	300	351	411	490	570·5	660	770

10·02 % Phenol.

T	44·1	49·9	56·1	61·3	66·1	70·2	74·8	79·0	81·2	82·8	85·8	88·3°
P	122	160	212·5	267	326	388	466	548	596	630	699	766

15·19 % Phenol.

T	46·2	51·6	56·75	62·1	66·5	70·9	75·3	79·1	83·1	86·8	90·1°
P	122	155	195	247·5	298	360	430	500	580	663	747

19·81 % Phenol.

T	49·8	56·7	62·0	67·6	71·9	76·3	80·6	84·9	87·5	91·8°
P	131	181	229·5	292	351·5	423	499	590	674	755

29·93 % Phenol.

T	49·0	56·1	61·1	65·7	70·2	74·2	78·6	82·7	86·6	90·1	94·8°
P	109·5	155	195	239·5	294	349	416·5	488	569	647	768

40·48 % Phenol.

T	48·6	56·3	61·0	65·3	70·0	74·7	79·4	83·0	86·8	90·0	92·7	95·7°
P	99·5	145·5	181	219	270	332	402·5	464	538	606·5	671	748

49·28 % Phenol.

T	49·4	56·5	62·2	66·1	70·1	74·8	78·9	84·1	87·9	92·0	95·2°
P	99	140	184	218	262	321	382	467	540	630	709

62·67 % Phenol.

T	49·1	56·4	61·5	66·6	71·1	75·0	79·5	83·7	87·7	91·5	95·6°
P	94	133	169	212	261	308	369	436	510	590	685·5

70·15 % Phenol.

T	48·8	56·4	62·3	68·6	73·5	78·9	84·1	88·0	92·0	95·9°
P	89	129	171	225	280	350	430	500	580	670

74·25 % Phenol.

T	49·1	56·0	61·1	66·3	70·3	74·8	80·1	84·2	88·3	92·0	95·8°
P	89	124	157	199	238	289	358	421	492	564·5	650

80·76 % Phenol.

T	49·9	56·8	63·2	69·4	74·1	78·2	82·1	86·0	89·6	91·9	94·6	96·0°
P	87·5	121	162	213	262	310·5	361	420	481	524	578	608

Tabelle 8.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 84·4 : 15·6.

0 % Phenol.

T	35·7	40·0	45·2	49·6	54·1	57·85	62·0	65·7	68·9	71·45	74·3°
P	155	189	240	290·5	351	410	481	554	626·5	690·5	761

1·39 % Phenol.

T	37·2	43·9	49·9	54·3	57·85	62·1	66·1	69·1	71·9	75·6°
P	157	214	279	337	390	460	536	600·5	669·5	762·5

3·03 % Phenol.

T	36·2	42·6	46·8	51·0	56·2	60·7	64·4	68·0	70·2	73·2	77·0°
P	143	192	232	278	346	414	480	550	600	672	766

6·14 % Phenol.

T	36·0	43·6	50·2	56·0	60·9	66·1	69·9	72·95	75·5	78·7°
P	129	183	242·5	311	381	468	544	610	671	751

9·63 % Phenol.

T	32·6	37·6	43·1	48·2	54·1	55·6	58·2	62·2	64·3	67·4	70·5	73·9	77·4	81·0°
P	101	128	161	206	264·5	281	314	368	400	452·5	510	582	660	752

14·3 % Phenol.

T	39·7	47·0	51·5	56·4	61·7	66·8	70·3	74·3	77·6	80·7	84·2°
P	129	174	212	261	327	400	460	540	612	684	770

19·81 % Phenol.

T	40·7	47·3	53·4	58·0	62·5	66·2	70·1	73·5	76·8	79·8	82·8	86·2°
P	110	152	202	247	297·5	348	410	470	530	593·5	661·5	749

29·74 % Phenol.

T	40·8	48·8	56·2	62·3	67·6	72·2	76·9	81·2	84·6	87·3	89·7°
P	97	136	191	250	315	382·5	462	545	620	685·5	750

38·81 % Phenol.

T	44·4	51·25	56·6	63·0	68·0	73·3	78·3	82·1	85·3	88·7	92·5°
P	96·5	134	172	230	286	362	441	511	579	658	755

49·6 % Phenol.

T	47·2	53·3	58·6	64·3	69·0	74·1	78·2	82·2	87·1	90·7	95·0°
P	100	132	171·5	221	272·5	340·5	403	471	572	652	763·5

60·13 % Phenol.

T	49·1	53·45	58·8	63·8	68·9	73·9	79·2	83·7	88·8	92·7	96·7°
P	102	125	161	202	253	315	392	469	569	660	761

66·98 % Phenol.

T	50·2	56·5	63·0	68·1	73·15	78·4	83·6	87·8	92·0	96·1°
P	102	137	186	233	292	362·5	445	524·5	614	713

74·88 % Phenol.

T	49·6	56·5	62·6	68·2	72·1	77·0	81·4	85·6	88·9	91·8	94·15°
P	93	130	171	220	261·5	321	382·5	451	511	567	619

83·0 % Phenol.

T	50·2	58·1	63·2	68·6	74·0	79·2	83·2	87·35	90·7	94·3	96·7°
P	86	124	155·5	197	250	310	362	424	481	548	600

Tabelle 9.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 77·48 : 22·52.

3·08 % Phenol.

T	30·7	38·1	44·4	50·4	56·1	61·9	66·1	69·6	73·2°
P	129	185	246	318	401	504	588	673	767

8·38 % Phenol.

T	33·8	38·5	44·3	49·8	54·2	61·1	65·1	68·9	71·4	74·0	76·9°
P	130·5	164	213	272	326	427	494·5	574	633	696·5	766

13·95 % Phenol.

T	32·1	37·4	42·1	48·2	52·8	58·2	62·5	66·6	70·2	73·4	76·4	79·5°
P	107	138	170	222·5	272	340	402	471·5	542·5	612	681	759·5

20·01 % Phenol.

T	34·9	40·5	45·0	49·4	56·5	61·6	65·5	68·4	71·2	74·3	76·7	79·1	82·2°
P	103	134	166	203	276·5	340	395	444	500	562	613	671	747

24·38 % Phenol.

T	37·9	43·7	48·8	53·5	58·2	63·1	68·0	71·9	75·3	78·4	81·8	84·6°
P	109	141	180·5	222	271	332	403	474·5	545	607	686	761

29·72 % Phenol.

T	40·0	45·5	50·4	56·3	61·4	65·4	68·9	73·1	75·9	78·8	82·7	86·6°
P	106	136·5	172·5	224	281	331	382·5	454	507	567	649·5	748

35·95 % Phenol.

T	41·8	46·4	51·4	55·5	59·3	64·2	68·0	71·4	75·0	78·4	82·5	84·7	89·1°
P	101·5	128	161	195·5	230	282	331	384	447	510	594·5	645	756·5

41·69 % Phenol.

T	44·0	49·9	57·0	61·6	67·2	71·8	76·2	80·7	84·0	86·8	89·4	91·3°
P	104	138	190	234·5	299	365	435·5	519	589·5	654	720	770

49·51 % Phenol.

T	46·2	50·0	55·9	61·1	65·8	70·2	74·7	78·8	82·3	85·3	88·3	90·7	93·1°
P	101	123	163	208·5	256	311	378	445	511	572·5	640	699	761

59·49 % Phenol.

T	48·3	53·0	57·4	62·0	66·5	72·0	75·7	79·8	83·0	86·2	90·0	95·1°
P	104	131	161	198	242	310	361	427	482	546	630	758

69·29 % Phenol.

T	48·9	54·2	58·4	64·4	70·3	75·2	80·7	85·0	89·2	92·1	94·7	97·8°
P	98	126	153	202	263	324	404	478	560	623	687	766

79·68 % Phenol.

T	52·7	58·2	63·3	68·4	73·5	79·2	84·7	88·9	92·2	94·8	97·2°
P	102	132	167	209	263	332	412	482	544	598	651

Tabelle 10.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 68·18 : 31·82.

4·10 % Phenol.

T	29·4	35·35	39·8	44·9	49·4	54·2	57·9	61·0	63·8	66·8	69·5°
P	148·5	193	236	293	351	426·5	492·5	553	613·5	684	755

7·86 % Phenol.

T	29·8	36·7	41·8	45·9	51·6	55·9	61·1	65·2	68·25	70·2	72·4°
P	135	186	234	278	353	419·5	510·5	593·5	663	714·5	772

13·36 % Phenol.

T	30·0	37·2	43·8	49·4	55·8	61·6	66·2	68·6	72·1	75·2°
P	120	167	224	283	368	460·5	550	601	680·5	764

20·13 % Phenol.

T	35·2	40·6	46·5	52·3	57·7	62·4	67·05	71·0	74·9	78·6°
P	134	168	220	282	349	419·5	499	580	671	762

24·77 % Phenol.

T	42·6	47·8	51·5	56·3	61·8	67·4	71·5	76·3	78·7	81·8°
P	164	207·5	245	300	373·5	465	549	648	707	761

29·99 % Phenol.

T	41·3	49·2	55·75	60·9	64·9	70·2	71·8	73·7	76·7	80·4	83·1°
P	147	200	265	327	385	476	505·5	542	605	693·5	761

34·1 % Phenol.

T	39·4	45·2	50·0	56·5	62·4	67·4	72·0	75·0	78·3	80·5	82·6	85·0°
P	120	154	190·5	251·5	321	392·5	472	531·5	603	652·5	702	766

39·29 % Phenol.

T	35·9	40·3	47·3	55·2	61·1	65·7	70·4	75·6	80·15	83·3	85·5	87·7°
P	89	105·5	148	212	274	330·5	402	494	587·5	661	714	772

40·93 % Phenol.

T	42·1	48·9	55·2	61·7	68·0	74·1	78·9	83·3	87·5°
P	112	153·5	205·5	272	352·5	453·5	550·5	644	755

45·57% Phenol.

T	42·1	47·6	52·5	57·1	61·7	67·3	70·8	74·7	78·8	82·6	84·8	87·2	89·5°
P	103	134	169	208	255	324	378	441·5	517·5	595	650	708	768

51·48% Phenol.

T	45·5	51·2	56·3	62·4	67·4	71·7	75·9	79·75	83·2	86·4	88·8	91·1°
P	111	145	185	243	300	362	431	501	572	641·5	703	764

57·64% Phenol.

T	43·0	49·2	55·4	61·4	66·9	70·9	74·9	78·1	82·1	85·6	88·9	93·05°
P	89	120	162	213·5	272	323	382	434	507	579·5	656	762·5

62·96% Phenol.

T	47·2	52·6	58·4	63·8	70·0	74·6	79·0	83·4	86·9	89·5	92·0	94·0°
P	103	133	174	223	293·5	356	424	502	573	633	693·5	746

71·06% Phenol.

T	45·9	51·3	56·1	61·3	65·9	71·8	76·8	81·3	86·6	90·3	92·6	95·6°
P	85·5	110	138·5	177	217	282	347·5	414	507	582·5	634	706

79·24% Phenol.

T	54·4	58·3	63·4	69·0	83·5	88·8	91·4	94·2	96·1°
P	111	135	168	216	391·5	479	526	583·5	625

79·77% Phenol.

T	53·3	59·0	64·0	68·4	74·1	79·1	83·7	87·9	92·15°
P	106	138·5	173	210	270·5	331	394·5	462	540

Tabelle 11.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 49·83 : 50·17.

3·23% Phenol.

T	29·8	34·9	39·8	44·0	47·95	52·4	55·2	58·1	60·9	64·2°
P	195	244	300	354·5	415	492	546	607	670	750

7·73% Phenol.

T	30·95	36·0	40·5	45·4	50·2	53·1	56·55	59·5	61·8	63·9	66·4°
P	187	233·5	282	343·5	415·5	464·5	530	591	640	690	751

13·32% Phenol.

T	32·6	38·0	43·0	48·0	52·6	56·5	59·9	63·1	66·1	69·1°
P	180	227·5	281·5	345	413	479·5	543	611	679	755

19·86% Phenol.

T	34·6	40·2	45·2	49·9	54·15	58·0	62·3	65·0	67·9	70·1	72·5°
P	173	220·5	273	330	390	453	531	586·5	650·5	706	768

26·35% Phenol.

T	35·9	41·1	46·15	50·5	54·9	58·7	62·9	66·0	68·9	71·8	75·5°
P	160	200	248	296	352·5	410	480·5	539	600	670	760·5

34·42 % Phenol.

T	36·4	43·0	48·45	53·6	57·45	61·6	64·7	67·8	70·8	73·5	75·8	78·2°
P	139	187	236	292	341	401	450	505	568	629	682·5	743

38·72 % Phenol.

T	39·0	45·5	49·8	53·7	57·8	62·1	66·0	69·6	73·4	77·4	81·2°
P	145	190	230	270	319·5	379	440	504·5	585	676	772

45·95 % Phenol.

T	39·7	45·6	51·2	56·7	61·3	65·8	69·5	74·1	77·1	79·7	83·9°
P	125	163	209·5	265	492·5	382	443	531	594	652	756

56·53 % Phenol.

T	45·0	51·5	56·8	61·8	65·9	69·8	74·0	77·8	80·9	83·8	86·8	89·0°
P	125	168·5	214·5	266	316	372·5	442	510	573	636	708	763·5

66·76 % Phenol.

T	49·3	55·3	59·3	64·25	69·2	73·8	78·1	82·3	86·3	90·0	93·7°
P	124	164	197	242	300	364	430·5	504	585	669	758

74·85 % Phenol.

T	49·6	55·0	60·5	65·2	69·8	75·3	80·6	85·3	90·8	94·3°
P	102·5	133	170	209	255·5	320	395	473	576	653

84·23 % Phenol.

T	51·6	57·4	63·4	68·6	74·7	80·3	85·3	90·7	94·9°
P	83	109	141	176	228	284·5	345	418·5	487

Tabelle 12.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis von Wasser : Aceton = 32·95 : 67·05.

10·22 % Phenol.

T	28·1	36·3	41·3	46·4	50·1	54·2	57·3	60·1	62·2	64·4°
P	183	260	320·5	392	452	526·5	590·5	650·5	702	754

20·37 % Phenol.

T	31·7	37·3	42·2	46·2	50·2	54·1	58·2	62·1	65·2	68·1°
P	183	232	284·5	335	391	455	530	611	680	751

30·35 % Phenol.

T	36·1	41·6	46·4	50·5	55·0	59·15	64·5	67·1	69·7	72·3°
P	183·5	233	284·5	336	401	470	571	627	691	756

40·24 % Phenol.

T	39·0	48·1	57·0	64·0	68·2	71·0	74·0	76·9°
P	170·5	252	361·5	472	552	616·5	685	755

40·88 % Phenol.

T	40·4	45·6	50·5	55·1	60·0
P	178	224	275	331	402

49·12% Phenol.

T	39·9	45·5	50·2	55·4	60·3	64·4	68·5	71·7	75·6	78·2	81·4°
P	146	184·5	226·5	282·5	343	403	471	535	619	679	756

63·12% Phenol.

T	42·7	49·2	56·2	62·5	68·1	72·3	76·6	80·3	84·5	87·2	90·0°
P	110	150	205	268	336	401	470	540	625	689	756

75·49% Phenol.

T	50·0	57·8	65·3	71·2	77·1	82·6	87·8	91·5	94·5
P	103·5	149	204·5	262	331	407	491	558·5	621

82·29% Phenol.

T	50·0	56·8	62·6	68·5	74·2	78·4	82·3	86·2	90·3	95·3
P	76	103	133	172	218·5	258	299·5	346	402·5	481

Tabelle 13.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welcher das Verhältnis von Wasser : Aceton = 17·06 : 82·94.

0% Phenol.

T	28·9	34·5	40·2	45·3	48·6	51·2	54·2	56·6	59·7°
P	236	298·5	376	457	518	570	635	693	770

6·02% Phenol.

T	26·6	33·4	38·4	42·1	46·3	50·6	54·5	57·2	61·0°
P	202	270	332	384	451	530	611	674·5	766

12·96% Phenol.

T	27·8	33·6	38·2	43·4	47·2	50·3	53·3	56·2	58·8	62·1
P	198·5	254	307	378	437·5	492	550	610	670	747

21·76% Phenol.

T	30·7	35·6	40·5	45·4	50·2	53·5	56·6	59·8	62·9	65·7°
P	200	247	303	368	442	500·5	561·5	627·5	700·5	769

29·93% Phenol.

T	33·3	40·2	45·0	50·2	54·3	57·9	61·5	63·8	65·9	68·4°
P	199	265	322	395·5	460·5	528	600	649	699	759

43·22% Phenol.

T	39·3	46·3	51·9	57·1	61·4	65·3	68·3	70·8	74·5
P	200	263	329	401	470·5	541	602	661	751

50·35% Phenol.

T	44·0	49·6	55·6	60·4	64·0	67·6	71·6	74·5	77·1	79·7°
P	198·5	251	320	384·5	440	501	583	646	707	770

60·82% Phenol.

T	41·6	47·6	53·0	58·5	63·4	69·3	74·5	79·3	83·7	87·8
P	130	168	210	262	319	400	485	571	662	758

66·25% Phenol.

T	48·8	56·6	63·1	68·5	74·5	80·2	85·0	88·8	93·6°
P	143	199	262	321	401	492	580	661	770

73·58% Phenol.

T	49·9	58·2	63·9	69·5	74·6	80·6	85·3	89·2	93·1	96·4
P	105	152·5	192	239	294·5	368	434	497	568	631

79·41% Phenol.

T	57·5	66·8	73·2	80·0	85·3	90·1	95·9°
P	107	158	205	264	322	382	468

Tabelle 14.

Dampfducke der binären: Phenol—Aceton.

10·74% Phenol.

T	24·0	30·5	35·0	39·7	43·9	46·5	49·4	52·2	55·2	58·7°
P	204	267	321	386·5	453	499	554·5	614	680	765

20·32% Phenol.

T	26·2	31·5	36·2	40·0	45·05	49·8	53·8	56·7	58·8	61·4°
P	201	252·5	306	354	429	510	587	650	700	760

31·13% Phenol.

T	29·2	35·3	40·0	45·0	50·15	53·7	57·7	60·6	63·0	66·0
P	199	256·5	308	373	450	509	586	645	700	767

40·20% Phenol.

T	33·1	40·0	45·4	50·2	55·7	60·4	64·1	67·4	70·6°
P	197·5	258	318	380	461	542	611	681	757

50·17% Phenol.

T	39·5	45·1	50·5	55·2	60·1	64·1	68·1	71·8	75·9	79·3°
P	195	241·5	296	350	415	474	540	611	696	768

59·07% Phenol.

T	48·0	54·4	59·2	65·5	70·2	75·2	80·0	83·9°
P	191	243	290	361	425	499·5	580	651

65·55% Phenol.

T	49·3	57·3	65·3	71·7	78·3	83·9	89·0	93·7°
P	144	197	264	330	409	489	570	653

73·30% Phenol.

T	55·0	63·0	67·8	68·3	75·4	80·0	84·9	90·1	93·9°
P	113	152	176·5	181	231	270	321	380	430

	79·09% Phenol.							90·0% Phenol.			
T	63·1	67·6	75·4	80·0	84·6	89·6	94·0	88·0	89·9	92·0	94·0°
P	97	113	150	174·5	203	241	280	80	88·5	98	108·5

Jede der vorigen Tabellen kann auf bekannte Weise graphisch angegeben werden. Für jede der acht Tabellen hat man also eine Figur nötig; ich werde, da die Figuren einander jedoch ähnlich sind, nur eine schematisch angeben und besprechen. Nehmen wir z. B. Tabelle 8.

Wie man sieht, ist das Verhältnis von Wasser und Aceton in diesen Flüssigkeiten 84·4 : 15·6, und sind die Dampfdrucke von Flüssigkeiten bestimmt, welche 0, 1·39, 3·03, 6·14, 9·63, 14·3, 19·81, 29·74, 38·81, 49·6, 60·13, 66·98, 74·88 und 83·0 % Phenol im ganzen enthalten. In Fig. 3 sind diese Bestimmungen schematisch angegeben. Auf der horizontalen Axe ist die Temperatur, auf der vertikalen der Dampfdruck eingetragen. Nehmen wir erst das binäre Gemisch: Wasser—Aceton, in Tabelle 8 unter 0 % Aceton angegeben. In Fig. 3 sind die Dampfdrucke dieser Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen durch die Kurve angegeben, wobei 0 gesetzt ist. Die Kurve, mit 1·39 bezeichnet, giebt bei den verschiedenen Temperaturen die Dampfdrucke einer Flüssigkeit an, welche 1·39 % Phenol enthält, und in welcher das Verhältnis: Wasser : Aceton natürlich wieder 84·4 : 15·6 ist. Wie man sieht, stimmt mit jeder Reihe der Tabelle 8 eine Kurve der Fig. 3 überein. Wie man aus Fig. 3 besser als aus Tabelle 8 sieht, nimmt bei derselben Temperatur der Dampfdruck einer Flüssigkeit ab, je nachdem sie mehr Phenol enthält.

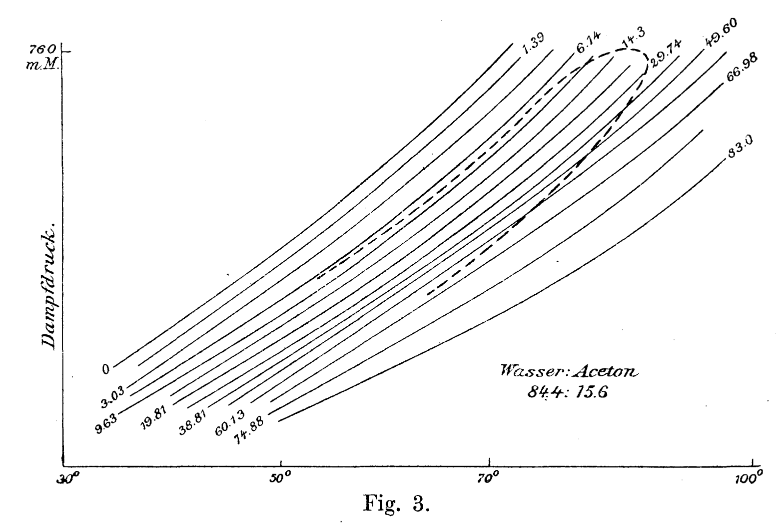


Fig. 3.

Der Geraden b—Ph der Fig. 2 habe ich eine solche Lage gegeben, dass alle ihre Punkte ausserhalb der Binodalkurve liegen, so dass Trennung in zwei flüssige Schichten nicht stattfinden kann. Es breitet bei Temperaturerniedrigung das heterogene Feld sich jedoch aus, so dass Flüssigkeiten, welche bei höherer Temperatur homogen sind, bei Temperaturerniedrigung sich in zwei Schichten trennen werden.

Nehmen wir z. B. eine Flüssigkeit, für welche das Verhältnis Wasser : Aceton = 84·4 : 15·6, und welche 9·63 % Phenol enthält (siehe

Tabelle 8). Aus der Tabelle folgt, dass diese bei 32·6° einen Dampfdruck von 101 mm hat. Es hat diese Flüssigkeit sich jedoch in zwei Schichten getrennt, so dass nicht der Dampfdruck dieser Flüssigkeit, sondern der Dampfdruck der zwei Schichten bestimmt worden ist. Denkt man sich z. B. Fig. 2 für 32·6° gezeichnet und k_1 der Punkt, welcher diese Flüssigkeit angiebt, so bestimmte ich also nicht den Dampfdruck der Flüssigkeit k_1, sondern den der beiden konjugierten Flüssigkeiten a_1 und a_2.

Danach bestimmte ich den Dampfdruck bei 37·6°. Das heterogene Feld ist etwas kleiner geworden; k_1 liegt jedoch noch innerhalb der Binodalkurve, und es wurde also wieder nicht der Dampfdruck der Flüssigkeit k_1, sondern der der beiden Schichten bestimmt, worin sie sich getrennt hat, und welche Schichten bei dieser Temperatur natürlich eine ganz andere Zusammensetzung haben als bei 37·6°. Dasselbe ist auch der Fall bei den folgenden Temperaturen, und erst bei $\pm$ 75° wird die Flüssigkeit homogen, so dass nur allein die Bestimmungen bei 77·4 und 81·0° die Dampfdrucke der homogenen Flüssigkeit angeben.

Nimmt man jedoch eine Flüssigkeit, welche nur 6·14 % Phenol enthält, so ist diese unterhalb $\pm$ 55° in zwei Schichten getrennt; oberhalb dieser Temperatur ist sie jedoch homogen. Die Flüssigkeiten, welche 1·39 und 3·03 % Phenol enthalten, waren bei allen den Temperaturen, wobei ihre Dampfdrucke bestimmt sind, homogen.

In Fig. 3 giebt die punktierte Kurve schematisch die Grenze an zwischen den homogenen Flüssigkeiten und denjenigen, welche sich in zwei Schichten trennen. Es müssen also die Dampfdruckkurven in den Punkten, in welchen sie die punktierte Kurve schneiden, eine Diskontinuität zeigen; in Praxis ist diese jedoch so klein, dass diese nicht bestimmt werden konnte. Mit jeder der vorigen Tabellen 7—14 stimmt eine Figur überein; in Fig. 3 habe ich nur eine dieser angegeben. Ich habe, um aus den Bestimmungen bei anderen Temperaturen und Drucken interpolieren zu können, diese 8 Figuren alle auf Millimeterpapier gezeichnet, wobei 1 mm 0·2° und 2 mm Quecksilberdruck angiebt.

Tabelle 14 giebt die Dampfdrucke im binären System Phenol—Aceton an. Es kann jedoch wohl sein, dass die beiden Komponenten nicht ganz wasserfrei waren. In diesem Fall würde man ternäre Flüssigkeiten haben, jedoch in Fig. 2 ganz in der Nähe der Seite Phenol—Aceton.

Wir werden jetzt die Dampfdrucke der Flüssigkeiten als Funktion des Phenolgehaltes betrachten. Nehmen wir dazu Fig. 3, und wählen wir eine Temperatur z. B. 50°. Wir errichten in dem Punkt, welcher eine Temperatur von 50° angiebt, ein Perpendikel und bestimmen die

Schnittpunkte dieser mit den verschiedenen Kurven. Wir erhalten also bei 50° die Dampfdrucke von Flüssigkeiten, welche verschiedene Mengen Phenol enthalten, und in welchen das Verhältnis Wasser—Aceton immer 84·4:15·6 ist. So findet man z. B. für eine Flüssigkeit, welche 83·0% Phenol enthält, einen Dampfdruck von 85 mm; enthält die Flüssigkeit nur 49·6% Phenol, so ist der Dampfdruck schon 113 mm; wenn die Flüssigkeit nur noch 6·14% Phenol enthält, so ist der Dampfdruck schon bis 240 mm gestiegen, und wenn die Flüssigkeit nur allein aus Wasser und Aceton besteht, so wird der Dampfdruck 296 mm sein. In den folgenden Tabellen 15—22 habe ich diese Dampfdrucke für verschiedene Temperaturen, nämlich 50, 56·5, 68 und 75° und für die acht untersuchten Wasser—Acetongemenge angegeben.

Dampfdrucke ternärer Gemische.

Tabelle 15.

W : *Ac* = 91·96 : 8·04

% *Ph*	50°	56·5°	68°	75°
0	209	278	447	589
1·22	203	271	433	572
2·41	196	262	422	555
5·93	175	236	383	508
10·02	161	216	353	470
15·19	144	193	319	424
19·81	132	180	298	401
29·93	115	158	266	361
40·48	106	147	247	336
49·28	102	140	238	324
62·67	98	135	226	308
70·15	95	130	220	299
74·25	93	126	214	291
80·76	88	119	200	272

Tabelle 16.

W : *Ac* = 84·4 : 15·6

% *Ph*	50°	56·5°	68°	75°
0	296	387	606	± 780
1·39	280	369	577	747
3·03	266	350	550	714
6·14	241	318	505	658
9·63	222	292	463	604
14·30	199	262	420	553
19·81	173	232	375	497
29·74	143	193	321	428
38·81	127	171	286	388
49·60	113	155	260	353
60·13	106	144	243	330
66·98	101	137	232	315
74·88	95	130	218	295
83·00	85	115	192	260

Tabelle 17.

W : *Ac* = 77·48 : 22·52

% *Ph*	50°	56·5°	68°	75°
0	344	446	687	± 960
3·08	312	408	633	± 820
8·38	274	359	554	720
13·95	241	318	498	648
20·01	208	277	436	578
24·38	190	253	403	538
29·72	169	226	368	489
35·95	150	205	331	447
41·69	139	186	310	414
49·51	122	167	282	382
59·49	113	155	259	350
69·29	103	140	237	321
79·68	± 90	122	206	281

Tabelle 18.

W : *Ac* = 68·18 : 31·82

% *Ph*	50°	56·5°	68°	75°
0	405	524	± 800	—
4·10	360	468	716	± 910
7·86	330	428	656	± 850
13·36	291	379	586	759
20·13	256	335	518	673
24·77	229	302	476	620
29·99	207	274	434	567
34·13	190·5	251·5	401	531·5

% Ph	50°	56·5°	68°	75°
39·29	169	224	364	483
40·93	163	218	352·5	472
45·57	150	202	334	445
51·48	136	186 +	308	415
57·64	124	170	285	384
62·96	118	160	268	362
71·06	104	141	237	322
79·77	± 90	123	207	281

Tabelle 19.

$W : Ac = 49{\cdot}83 : 50{\cdot}17$

0	475	605	—	—
3·23	448	574	± 854	—
7·73	412	530	± 796	—
13·32	373	479·5	728	—
19·86	331	428	653	—
26·35	289	376	581	749
34·42	251	329	510	663
38·72	231	303	475	621
45·95	200	263	418	551
56·53	157	212	345	460
66·76	128	174	286	383
74·85	104	142	236	317
84·23	± 86	104	171	231

Tabelle 20.

$W : Ac = 32{\cdot}95 : 67{\cdot}05$

% Ph	50°	65·5°	68°	75°
0	511	648	—	—
10·22	450	574	—	—
20·37	387	498	750	—
30·35	330	426	650	± 830
40·24	273	355	547	708
49·12	224	295	462	606
63·12	115	207	335	442
75·49	103·5	141	229	306
82·29	76	102	168	226

Tabelle 21.

$W : Ac = 17{\cdot}06 : 82{\cdot}94$

0	545	691	—	—
6·02	518	658	—	—
12·96	487	619	—	—
21·76	439	561	—	—
29·93	393	501	751	—
43·22	305	393	597	± 765
50·35	255	332	510	658
60·82	185	242	382	493
66·25	151	198	315	409
73·58	106	142	226	300
79·41	± 82	± 103	166	220

Tabelle 22.

Binäre System : Phenol — Aceton.

0	605	760	—	—
10·74	567	713	—	—
20·32	514	647	—	—
31·13	447	562	± 794	—
40·20	377	475	695	—
50·17	290	367	538	678
59·07	206	263	394	497
65·55	149	192	291	369
73·30	± 96	120	179	227
79·09	—	—	114	148

Für jede der vier Temperaturen, nämlich 50, 56·5, 68 und 75° kann man mit Hilfe der vorigen Tabellen 15—22 die Dampfdrucke als Funktion des Phenolgehaltes angeben. Nehmen wir als Beispiel die schematische Figur 4, welche für 56·5° gilt. Auf der horizontalen Axe ist der Phenolgehalt ausgesetzt, auf der vertikalen der Druck. Die Kurve, welche durch 0 angegeben ist, gilt für das binäre Gemisch: Wasser—Phenol. Diese Kurve habe ich schon früher bestimmt[1]); sie hat ein Maximum des Dampfdruckes, nämlich wenn die Flüssigkeit ± 5·5% Phenol enthält. Die beiden Punkte a_1 und a_2 geben den Dampfdruck der beiden flüssigen Schichten an, welche bei dieser Temperatur

[1]) Diese Zeitschr. **35,** 464 (1900). (Es ist dabei 56·3° statt 56·5° angegeben.)

miteinander im Gleichgewicht sein können. Beide Punkte liegen also auf einer horizontalen Geraden. Sie geben Flüssigkeiten an, welche 14·5 und 60% Phenol enthalten. Die Kurve endet einerseits, wenn die Flüssigkeit 0% Phenol enthält, dieser Punkt giebt also den Dampfdruck des reinen Wassers an; andererseits endet sie in einem Punkt R, wenn die Flüssigkeit nur aus reinem Phenol besteht. Diesen Dampfdruck habe ich jedoch nicht bestimmt; er ist sicher wohl ganz klein, da er bei $\pm$ 77° nur noch 12 mm beträgt. Nehmen wir jetzt die Kurve durch 8·04 angegeben. Statt der Dampfdrucke wässeriger Phenollösungen giebt sie Dampfdrucke der Lösungen von Phenol im Wasser — Acetongemische an, in welchem das Verhältnis Wasser: Aceton gleich 91·96:8·04 ist. Einerseits endet diese Kurve, wenn die Flüssigkeit 0% Phenol enthält; dieser Endpunkt giebt also den Dampfdruck eines Wasser—Acetongemisches an, das 8·04% Aceton enthält; andererseits endet sie, wenn die Flüssigkeit 100% Phenol enthält, also in dem Punkt R, der den Dampfdruck des reinen Phenols angiebt. Sie ist jedoch nicht so weit gezeichnet, da sie nur, wie aus Tabelle 15 zu sehen, bis 80·76% Phenol fortgesetzt ist. Alle Lösungen dieser Kurve sind jedoch nicht homogen; Flüsskeiten, welche weniger als $\pm$ 6% oder mehr als $\pm$ 63% Phenol enthalten, bleiben bei dieser Temperatur homogen. Flüssigkeiten, welche mehr als 6% und weniger als 63% Phenol enthalten, trennen sich jedoch in zwei Schichten. Es besteht die Kurve also aus drei Teilen: der Teil an der linken Seite von b_1 und an der rechten Seite von b_2 giebt homogene Flüssigkeiten an, der Teil $b_1 b_2$ jedoch Gemische, welche sich in zwei Schichten trennen. Es sind jetzt jedoch nicht die Schichten b_1 und b_2, welche entstehen; jeder Punkt des Teiles b_1 b_2 giebt einen Komplex an, der sich in zwei bestimmte Flüssigkeiten der Binodalkurve von 56·5° trennt, und zu jedem Punkt des Teiles $b_1 b_2$ gehören zwei Punkte der Binodalkurve. Ich komme hierauf noch zurück.

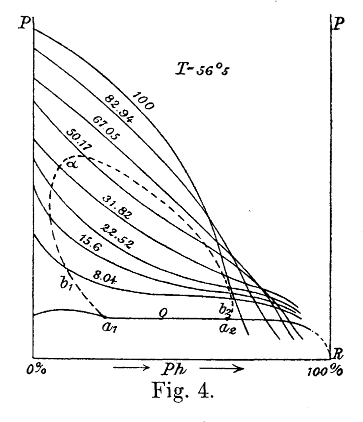


Fig. 4.

In Fig. 4 sind weiter noch andere Kurven angebracht, deren Lage mit Hilfe der vorigen Tabellen bestimmt werden kann; nämlich Kurve 15·6 mit Hilfe der Tabelle 16, Kurve 22·52 (Tabelle 17), Kurve 31·82 (Tabelle 18), Kurve 50·17 (Tabelle 19), Kurve 67·05 (Tabelle 20), Kurve 82·94 (Tabelle 21) und Kurve 100 (Tabelle 22).

Ebenso wie Kurve 0 und Kurve 8·04 aus drei Teilen besteht, ist

dieses der Fall mit den Kurven 15·6, 22·52, 31·82 und 50·17; die drei anderen Kurven geben nur allein homogene Flüssigkeiten an. Bringt man durch die Punkte, in welche die verschiedenen Teile einer Kurve ineinander übergehen, eine Kurve, so erhält man etwas wie durch die punktierte Kurve $a_1 b_1 \alpha b_2 o_2$ angegeben. Diese Kurve trennt das homogene Gebiet von dem heterogenen. Ausserhalb dieser Kurve bleiben die Flüssigkeiten homogen, innerhalb dieser tritt Schichtenbildung auf. Diese Kurve stimmt mit der Binodalkurve von 56·5° der Fig. 2 überein; während jedoch in Fig. 2 nur allein die Zusammensetzungen der konjugierten Flüssigkeiten angegeben werden, hat man in Fig. 4 auch noch den Dampfdruck. Der Punkt L_W der Fig. 2 stimmt mit a_1 der Fig. 4 überein; Punkt L_{Ph} (Fig. 2) mit a_2 (Fig. 4). Der Punkt α der beiden Figuren giebt die kritische Flüssigkeit an. Aus Fig. 4 folgt, dass dieser kritische Druck ein wenig mehr als 380 mm beträgt. Nimmt man zwei konjugierte Flüssigkeiten, so ist es natürlich, dass diese einen gleichen Dampfdruck haben. Bringen wir in Fig. 4 eine horizontale Gerade an; diese schneidet die punktierte Kurve in zwei Punkten, welche einem gleichen Dampfdruck angehören. Der Phenolgehalt der beiden Schichten ist aus der Lage dieser beiden Punkte also abzuleiten. Man sieht also auch, dass jede Flüssigkeit der Kurve $b_1 b_2$ sich in zwei flüssige Schichten trennen muss, und dass die Zusammensetzungen und der Dampfdruck dieser Schichten sich mit der Lage des Punktes auf $b_1 b_2$ ändern müssen. Auf welche Weise wir mit Hilfe der Fig. 4 eine Darstellung im Dreieck ableiten können, werden wir im folgenden sehen.

In Kurve 0 hat man ein Maximum des Dampfdruckes; in Kurve 8·04 ist dieses Maximum jedoch verschwunden. Setzt man also reinem Wasser Phenol hinzu, so wird, wenn man die Temperatur auf 56·5° hält, der Dampfdruck erst zunehmen, bis die Lösung ± 5·5 % Phenol enthält; bei weiterem Phenolzusatz nimmt der Dampfdruck wieder ab. Nimmt man jedoch eine wässerige Acetonlösung, welche 8·04 % Aceton enthält, und fügt man dieser Phenol hinzu, so nimmt, wie aus Kurve 8·04 zu sehen, der Dampfdruck fortwährend ab. Es müssen also zwischen den beiden Kurven 0 und 8·04 Übergangsformen liegen, nämlich Umwandlungsformen von Kurve 0 in Kurve 8·04. Wenn wir die Darstellung im Dreieck besprechen, werden wir diese und andere näher betrachten und mit Beispielen erläutern.

Kurve 0 giebt die Dampfdrucke der Flüssigkeiten im binären System Wasser—Phenol, Kurve 100 diejenigen im binären System: Aceton—Phenol an. Wie man sieht, schneiden diese beiden Kurven einander in einem Punkt, welcher ± 73 % Phenol entspricht. Aus der Lage der

beiden Kurven in Hinsicht aufeinander folgt, dass, wenn eine wässerige und eine acetonische Phenollösung gleiche Gewichtsprozente Phenol enthalten, der Dampfdruck der wässerigen Lösung kleiner sein wird als derjenige der acetonhaltigen Lösung, solange der Phenolgehalt kleiner ist als 73 %. Ist der Phenolgehalt jedoch grösser, so hat die wässerige Lösung den grössten Dampfdruck.

Nimmt man eine Wasser—Phenol- und eine Aceton—Phenollösung, welche beide 73 % Phenol enthalten, so werden diese bei 56·5° gleichen Dampfdruck haben, nämlich ± 123 mm. Aus den beiden Kurven 82·94 und 100 sieht man, dass diese einander schneiden in einem Punkt, welcher einen Phenolgehalt von ± 61 % angiebt. Es wird also eine Lösung, welche 61 % Phenol und 39 % Aceton enthält, bei 56·5° den gleichen Dampfdruck haben wie eine Lösung, welche 61 % Phenol enthält und 39 % eines Wasser—Acetongemenges, in welchem das Verhältnis Wasser : Aceton gleich 17·06 : 82·94 ist. Man kann also in der Phenol—Acetonlösung einen bestimmten Teil des Acetons durch Wasser zersetzen, ohne dass der Dampfdruck sich ändert. Auch hierauf und auf noch andere Erscheinungen komme ich bei der Darstellung im Dreieck zurück.

In Fig. 4 haben wir für 56·5° die Dampfdrucke der verschiedenen Gemische als Funktionen des Phenolgehaltes betrachtet. Man kann jedoch auch einen bestimmten Druck nehmen und die Siedepunkte bei diesem Druck der verschiedenen Flüssigkeiten als Funktionen des Phenolgehaltes betrachten. Auf ähnliche Weise, wie die vorigen Tabellen 15—22 abgeleitet sind, habe ich die Siedepunkte für Drucke von 200, 380, 600 und 760 mm abgeleitet. In den folgenden Tabellen 23—30 sind diese angegeben.

Siedepunkte ternärer Gemische.

Tabelle 23.

$W : Ac = 91·96 : 8·04$.

% *Ph*	200	380	600	760 mm
0	49·0°	64·0°	75·5°	82·1°
1·22	49·7	64·7	76·3	83·0
2·41	50·5	65·5	77·1	84·2
5·93	52·8	67·7	79·5	86·2
10·02	54·7	69·7	81·4	88·0
15·19	57·2	72·2	84·0	90·5
19·81	58·9	73·7	85·3	92·0
29·93	61·6	76·2	88·0	94·4
40·48	63·2	78·0	89·7	96·0
49·28	64·1	78·8	90·6	97·1
62·67	65·3	80·2	92·0	98·4
70·15	66·0	81·0	92·9	—
74·25	66·4	81·6	93·6	—
80·76	68·0	83·4	95·6	—

Tabelle 24.

$W : Ac = 84·4 : 15·6$.

% *Ph*	200	380	600	760 mm
0	41·2°	56·0°	67·7°	74·2
1·39	42·4	57·2	69·1	75·4
3·03	43·5	58·6	70·2	76·7
6·14	45·6	60·9	72·5	79·0
9·63	47·6	63·1	74·8	81·2
14·30	50·2	65·5	77·0	83·8
19·81	53·1	68·3	80·0	86·5

% Ph	200	380	600	760 mm
29·74	57·2	72·0	83·7	90·0
38·81	59·9	74·5	86·2	92·7
49·60	62·0	76·8	88·4	94·8
60·13	63·6	78·4	90·2	96·6
66·98	64·6	79·5	91·4	97·9
74·88	66·1	81·2	93·3	—
83·00	69·0	84·5	96·7	—

Tabelle 25.

$W : Ac = 77·48 : 22·52$.

0	38·0°	52·4°	64·2°	69·2°
3·08	39·8	54·6	66·6	72·9
8·38	42·9	58·1	70·0	76·6
13·95	45·8	61·0	72·9	79·5
20·01	49·0	64·5	76·0	82·7
24·38	51·0	66·4	78·0	84·7
29·72	53·6	68·8	80·4	87·0
35·95	55·9	71·1	82·8	89·2
41·69	58·2	72·8	84·5	91·0
49·51	60·2	74·85	86·5	93·1
59·49	62·2	76·9	88·6	95·2
69·29	64·2	79·0	91·0	97·5
79·68	67·4	82·6	94·9	—

Tabelle 26.

$W : Ac = 68·18 : 31·82$

0	33·3°	48·2°	60·3°	66·6°
4·10	36·2	51·2	63·2	69·7
7·86	38·3	53·5	65·5	71·8
13·36	41·2	56·6	68·5	75·1
20·13	44·4	59·8	71·9	78·4
24·77	47·0	62·2	74·0	80·7
29·99	49·2	64·6	76·4	83·0
34·13	51·1	66·6	78·2	84·7
39·29	53·7	69·1	80·7	87·3
40·93	54·5	69·7	81·3	87·7
45·57	56·2	71·0	82·8	89·1
51·48	58·0	72·8	84·4	91·0
57·64	60·0	74·7	86·5	92·8
62·96	61·4	76·2	88·2	94·5
71·06	64·0	79·0	91·0	97·5
79·77	67·2	82·7	95·0	—

Tabelle 27.

$W : Ac = 49·83 : 50·17$.

% Ph	200	380	600	760 mm
0	28·7°	44·2°	56·2°	63·2°
3·23	30·3	45·7	57·7	64·5
7·73	32·4	47·9	59·9	66·6
13·32	35·0	50·4	62·5	69·2
19·86	37·8	53·5	65·6	72·2
26·35	41·1	56·7	68·9	75·5
34·42	44·5	60·1	72·2	78·8
38·72	46·6	62·2	74·1	80·6
45·95	50·0	65·6	77·3	84·0
56·53	55·1	70·3	82·1	88·8
66·76	59·6	74·8	86·9	93·7
74·85	64·1	79·6	91·9	—
84·23	71·5	88·0	—	—

Tabelle 28.

$W : Ac = 32·95 : 67·05$

0	26·5	42·2	54·3	61·1°
10·22	30·3	45·6	57·7	64·6
20·37	33·8	49·4	61·5	68·4
30·35	38·0	53·6	65·9	72·4
40·24	42·7	58·2	70·3	77·0
49·12	47·3	62·8	74·7	81·5
63·12	55·7	71·2	83·3	90·2
75·49	64·7	80·7	93·5	—
82·29	72·0	88·6	—	—

Tabelle 29.

$W : Ac = 17·06 : 82·94$

0	25·0	40·5	52·5	59·2°
6·02	26·3	41·8	54·0	60·7
12·96	28·0	43·5	55·6	62·5
21·76	30·7	46·2	58·5	65·3
29·93	33·4	49·1	61·5	68·5
43·22	39·3	55·6	68·2	74·7
50·35	44·2	60·1	72·3	79·2
60·82	51·8	67·8	80·7	87·8
66·25	56·7	73·0	85·9	93·2
73·58	64·9	81·4	94·8	—
79·41	72·6	89·9	—	—

Tabelle 30.

Binäres System: Phenol—Aceton.

0	22·1	37·4	49·7	56·5°
10·74	23·6	39·3	51·5	58·4
20·32	26·0	41·8	54·3	61·3
31·13	29·3	45·5	58·4	65·7
40·20	33·4	50·2	63·5	70·7
50·17	40·2	57·5	71·2	78·8
59·07	49·2	67·0	81·1	89·2
65·55	57·7	75·9	90·7	98·5
73·30	71·2	90·1	—	—
79·09	84·2	—	—	—

Für jeden der vier Drucke, nämlich für 200, 380, 600 und 760 mm kann man mit Hilfe der vorigen Tabellen 23—30 die Siedepunkte als Funktionen des Phenolgehaltes angeben. Fig. 5 giebt eine schematische Abbildung an für Drucke von 380 mm. Auf der horizontalen Axe ist der Phenolgehalt ausgesetzt, auf der vertikalen die Siedepunkte. Betrachten wir erst die Kurve 0. Diese Kurve giebt die Siedepunkte unter einem Druck von 380 mm an von Flüssigkeiten, welche 0 % Aceton enthalten, also von wässerigen Phenollösungen. Einerseits endet diese Kurve in einem Punkt, welcher 0 % Phenol angiebt. Dieser Punkt giebt also den Siedepunkt des reinen Wassers an bei einem Druck von 380 mm, also 81·7°. Fügt man Phenol hinzu, und hält man den Druck konstant, so erhält man Siedepunktserniedrigung bis 81·4°; bei weiterem Phenolzusatz wird der Siedepunkt wieder erhöht. Andererseits muss diese Kurve in einem Punkt enden, welcher den Siedepunkt des reinen Phenols bei einem Druck von 380 mm angiebt. Dieser Punkt, welcher jedoch nicht bestimmt ist und oberhalb 100° liegt, ist in der Figur auch nicht angegeben.

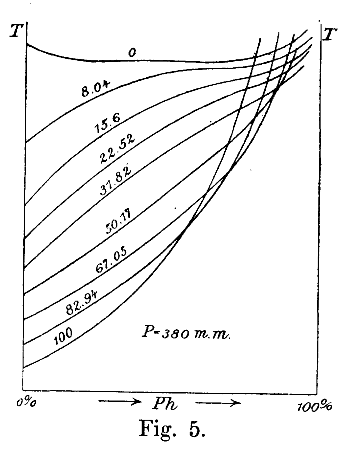


Fig. 5.

Kurve 100 giebt die Siedepunkte der Flüssigkeiten an, welche allein Phenol und Aceton enthalten. Einerseits endet diese wieder in einem Punkt, welcher den Siedepunkt des reinen Acetons bei einem Druck von 380 mm angiebt, also bei 37·4°. Bei Phenolzusatz findet Siedepunktserhöhung statt, und diese Kurve muss natürlich auch wieder enden in dem Endpunkt der Kurve 0. Die anderen Kurven geben die Siedepunkte der ternären Flüssigkeiten an. So giebt Kurve 8·04 diejenigen der Flüssigkeiten an, in welchen das Verhältnis Wasser : Aceton gleich 91·96 : 8·04 ist. Einerseits endet sie in dem Siedepunkt eines 8·04 % Aceton enthaltenden Wasser—Acetongemisches, also bei 64·0°; andererseits in dem gemeinschaftlichen Endpunkt der Kurven 0 und 100. Nach dem vorigen wird die Bedeutung der anderen Kurven, welche in Fig. 5 angegeben sind, wohl klar sein. Es ist natürlich, dass zwischen den beiden Formen der Kurven 0 und 8·04 noch Übergangsformen bestehen werden. Kurve 0 hat nämlich ein Minimum und ist ganz nach unten konvex; Kurve 8·04 hat dieses Minimum nicht mehr und ist zum Teile nach unten konkav, zum Teile konvex. Diese Übergangsformen sind jedoch nicht bestimmt worden. Auch zwischen den Kurven 8·04

und 100 hat man Übergangsformen, da Kurve 100, in so weit diese bestimmt ist, nach unten konvex ist. Diese Übergangsformen, nämlich die allmähliche Umwandlung der Kurve 8·04 in Kurve 100, ist aus der Figur zu ersehen.

Es geben alle Punkte der verschiedenen Kurven wieder nicht homogene Flüssigkeiten an; es giebt auch hier noch Flüssigkeiten, welche sich in zwei Schichten trennen. In der Figur habe ich diese jedoch nicht angegeben, da man eine weit übersichtlichere Darstellung im Dreieck erhalten kann.

Ebenso wie es in Fig. 4 der Fall war, schneiden auch in Fig. 5 die Kurven einander. Der Schnittpunkt der Kurven 0 und 100 entspricht einem Phenolgehalt von $\pm 69\,\%$ und einem Siedepunkt von $\pm 82^0$. Es werden also zwei Lösungen, welche beide $69\,\%$ Phenol enthalten, und von welchen die eine $31\,\%$ Wasser und die andere $31\,\%$ Aceton enthält, unter einem Druck von 380 mm bei 82^0 sieden.

Auch für die anderen Schnittpunkte der verschiedenen Kurven gelten ähnliche Betrachtungen; sie geben nämlich Flüssigkeiten an, welche, obgleich das Verhältnis Wasser : Aceton bei ihnen verschieden ist, jedoch bei gleichem Phenolgehalt den gleichen Siedepunkt haben.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorgan. Chemisches Laboratorinm der Universität.

Bücherschau.

Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen von Dr E. Jordis. VI + 137 S. Halle a./S., W. Knapp 1901.

Der Verfasser hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die zahlreichen, durch eine langjährige Praxis ausprobierten Methoden der Galvanotechnik einer wissenschaftlichen Durchforschung von dem gegenwärtigen Standpunkte der Elektrochemie aus zu unterziehen, und teilt in dem vorliegenden Bande seine dahingerichteten Arbeiten über die Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen mit. Vorausgeschickt ist eine etwa hundert Seiten lange Einleitung, in welcher das ganze zu durchforschende Gebiet eingeteilt und geordnet wird. Es wird unterschieden Metallgewinnung, Galvanoplastik und Galvanostegie, und der Verfasser setzt die wichtigsten Gesichtspunkte auseinander, welche für die Lösung der besonderen Aufgaben jedes dieser Gebiete in Betracht kommen. Die theoretischen Grundlagen und die Messmethoden erfahren eine angemessene Berücksichtigung.

Der Verfasser hat sich mit anerkennenswertem Fleisse in seinen Gegenstand hineingearbeitet und behandelt ihn mit wohlthuender Hingabe; sein Werk kann daher als eines der noch nicht zahlreichen Bindeglieder zwischen der neueren Chemie und der Technik willkommen geheissen werden. *W. O.*

Lehrbuch der Elektrochemie von Svante Arrhenius. Vom Verf. durchgesehene und vermehrte deutsche Ausgabe; aus dem Schwedischen übersetzt von H. Euler. VIII + 305 S. Leipzig, Quandt & Händel 1901. Preis M. 8.—.

Mit lebhaftestem Interesse wird jeder Jünger unserer Wissenschaft diesen Band in die Hände nehmen, in welchem der Begründer der neueren Ionenlehre das Gebiet der Elektrochemie in seiner Weise darstellt. Einem solchen Autor gegenüber erübrigt sich die Kritik und eine eingehendere Beschreibung des Werkes, da ohnedies sich niemand die persönliche Bekanntschaft mit demselben versagen wird. *W. O.*

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden. Zweiter Band. Quantitative Analyse von F. P. Treadwell. IX + 544 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1902. Preis M. 11.—. broch.

Der vorliegende Band bildet den Abschluss des Werkes, dessen erster Band, die qualitative Analyse, schon früher (**29**, 572) besprochen worden ist. Die quantitative Analyse behandelt Gewichts-, Mass- und Gasanalyse und ist in dem gleichen Sinne abgefasst wie der erste Band. Der Verf. beschränkt sich im wesentlichen auf Methoden, mit denen er auf Grund eigener Erfahrung vertraut ist; viele sind durch Versuche von Schülern des Verf., die hier mitgeteilt werden, vervollständigt. So erhält denn derjenige, der sich des Buches bedient, überaus zuverlässige Auskunft.



Das Werk nimmt ferner dadurch eine besondere Stelle in der entsprechenden Fachlitteratur ein, dass einige sehr wichtige Abschnitte, wie Wägung, Prüfung der Gewichte, Auswaschen der Niederschläge, mit der gebührenden Ausführlichkeit behandelt sind. Mit Bezug auf die allerdings auch in den Lehrbüchern der Physik so angegebene Formel für die Empfindlichkeit der Wage ist zu erwähnen, dass für die Länge des Wagebalkens die der Zunge zu setzen ist. Ferner ist wohl das Messer kein zur Kennzeichnung gleichnamiger Gewichte besonders geeignetes Instrument.

Bei einfachen Operationen, wie Division, hat der Verf. an mehreren Stellen nicht beachtet, dass die Zahl der geltenden Ziffern des Quotienten durch die Ziffern des Dividendus und Divisors bestimmt wird.

Die Anwendung der Ergebnisse der physikalischen Chemie macht sich erfreulicherweise bei diesem Bande in noch grösserem Umfange geltend als im ersten Bande, ohne dass freilich auch hier die Darstellung immer als vollständig gelungen und die Anwendung auf die speziellen Fälle in dem thatsächlich möglichen Umfange als erschöpfend bezeichnet werden könnte. So kann den Ref. die Beweisführung für den Einfluss des Ammoniumrhodanats (S. 108) bei der Trennung des Zinkions vom Kobalt- und Nickelion nach der Aussalzmethode nach den mitgeteilten Thatsachen nicht vollständig überzeugen. — Die Verhältnisse bei der Fällung von Chlorwasser durch Silbernitrat sind nicht vom Standpunkte der durch die Untersuchungen von Jakowkin begründeten Ansichten dargestellt.

In der Massanalyse benutzt der Verf. den Mohrschen Liter an Stelle des wahren, allerdings mit Hervorhebung der Thatsache, dass ein Literkolben ein anderes als das angegebene Volum fasst. — In dem Abschnitt über die Indikatoren erscheint dem Ref. eine Vervollständigung durch die Hervorhebung der Beziehungen zwischen der Natur des Indikators und der Beschränkung seiner Anwendbarkeit durch die Natur der Titrierflüssigkeiten sehr nützlich.

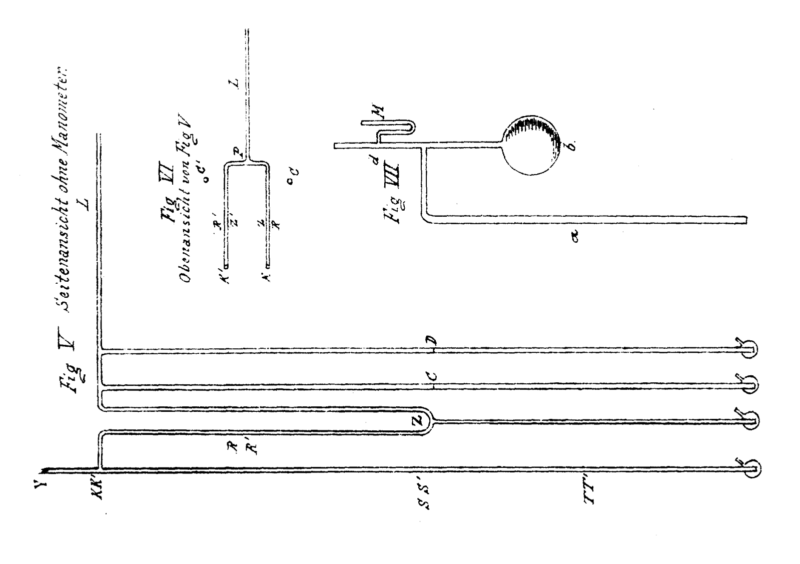
Wenn sich der Berichterstatter noch eine Bemerkung gestatten darf, so ist es die Beobachtung, dass in einigen Fällen neuere Ergebnisse nicht immer berücksichtigt sind, beispielsweise nicht der von Brunck (Ber. 1900) näher untersuchte Fehler bei der Absorption von Ozon durch neutrale Kaliumjodidlösung. Das Verbindungsgewicht des Ceriums ist zu 139 statt zu 140 nach der internationalen Tabelle (1901) angegeben.

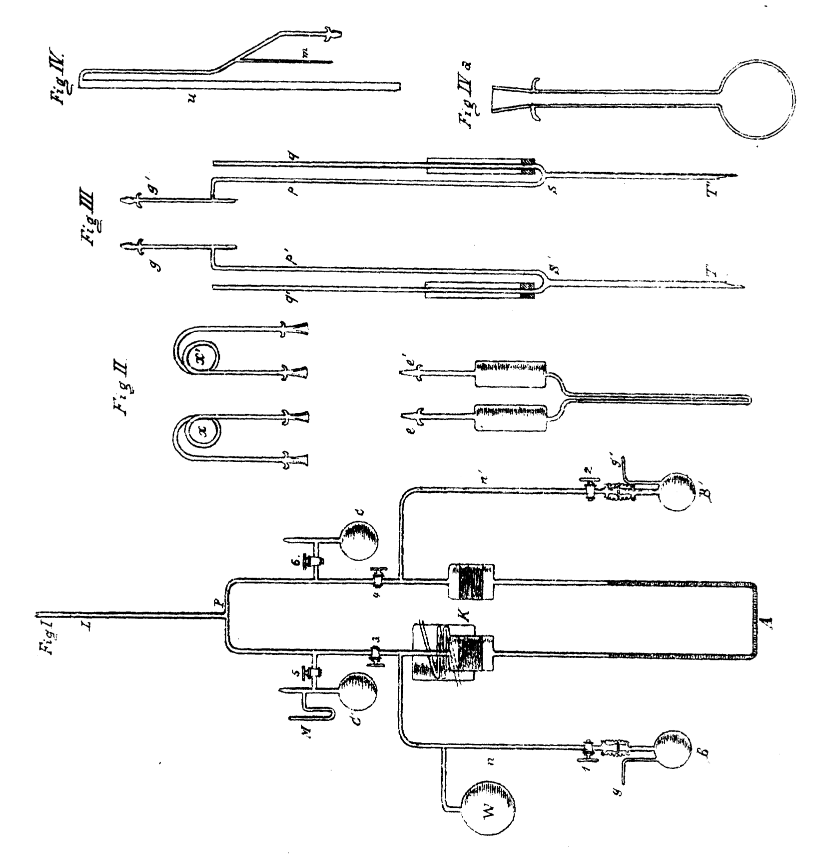
Die hier hervorgehobenen Mängel vermögen jedoch nicht den besonders in der zuverlässigen und kritischen Beschreibung der einzelnen Methoden liegenden Wert des Buches zu vermindern. Dieselben sind nur gegenüber der in grösserer Zahl hervorzuhebenden guten Seiten besonders betont, um dem Wunsche des Verf. zu entsprechen. *W. Böttger.*

Druckfehlerberichtigung für Band (3) **39** (1901).

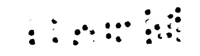
In Referat 27, Seite 369, muss es heissen: $MnJ_2.2\,HgJ_2\,6\,H_2O$ statt $MnS_2.2\,MgJ_2.6\,H_2O$.
" " 28, " " " " " W. v. Tiesenholt statt W. Tisengold.
" " 28, " " " " " alkalisch statt alkoholisch.

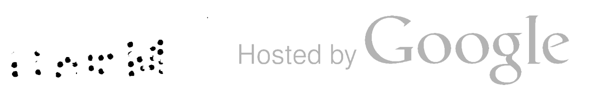






Lith Anst. v. Julius Klinkhardt Leipzig.
Verlag v. Wilhelm Engelmann in Leipzig.





Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel[1]).

Von

P. Walden und **M. Centnerszwer.**

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Der Akademie vorgelegt am 11. April 1901.)

Einleitung.

Als vor mehr als drei Jahren der eine von uns (Walden) zum erstenmal das flüssige Schwefeldioxyd als Lösungs- und Ionisierungsmittel zu untersuchen beschloss, da liess er sich von den folgenden Betrachtungen und Aussichten leiten: Die damals bekannten Lösungs- und Ionisierungsmittel Wasser und flüssiges Ammoniak besitzen zahlreiche Berührungspunkte; beide bestehen aus je stark „säuren"- und „basen"-bildenden Elementen (d. h. O und N, resp. H_2 und H_3) — diese beiden Bestandteile gehören ganz verschiedenen Gruppen des periodischen Systems der Elemente an; beide besitzen nahezu dasselbe Molekulargewicht ($H_2O = 18$, $NH_3 = 17$); beide sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit Salzen u. ä. sogenannte „Krystallwasser"- und „Krystallammoniak"-Verbindungen zu liefern. Diese Analogie beider Stoffe erstreckt sich auch auf ihr Verhalten zu festen Stoffen: beide lösen und ionisieren die Salze in weitgehendem Masse. Wie wäre es nun, wenn wir ein in seinem chemischen Charakter von den beiden verschiedenes Lösungsmittel aufsuchten, ein Lösungsmittel etwa, das aus zwei homologen Elementen von demselben Charakter besteht, z. B. nur aus zwei „negativierenden", „säurebildenden" Elementen[2])? Wasser ist eine Verbindung vom amphoteren chemischen Charakter, indem die basisch- und sauerwirkenden Bestandteile sich neutralisiert haben, in dem Ammoniak aber waltet der basische Charakter vor; — es erscheint gewiss wahrscheinlich, dass ein drittes Solvens mit nur sauren oder vorwaltend sauren Eigenschaften einen Gegensatz zu den bisherigen Solvenzien repräsentieren würde, dass es in Bezug auf

---

[1]) Verkürzter Abdruck aus dem Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg 1901, Juni, **15**, Nr. 1.

[2]) Vergl. van't Hoff, Vorlesungen III, 80. 104 (1900).

seine lösende und ionisierende Kraft eine andere Rolle spielen müsste. Sollte es nicht möglich sein, dass in einem derartigen Medium 1. die bisher als gute Leiter bekannten Stoffe sich garnicht in ihre Ionen spalten, oder aber in Ionen anderer Art zerfallen, und andererseits 2. in Wasser und NH_3 nicht dissociierte Körper in diesem neuen Ionisierungsmittel zu Elektrolyten werden? Wenn der Grad der elektrolytischen Dissociation der gelösten Stoffe so eng mit der Natur des Lösungsmittels verknüpft ist, sollte da nicht auch die Art der Ionenspaltung durch denselben Faktor kausal bedingt und modifiziert werden; wird doch das Verhalten auch der nichtdissociierten Stoffe von der Natur des als Lösungsmittel dienenden Mediums tiefgehend beeinflusst[1]), ich erinnere nur an die geistvollen Versuche Menschutkins[2]) über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Lösungsmittel, an die Untersuchungen von Cundall[3]) über die Abhängigkeit der Dissociation (von N_2O_4) vom Lösungsmittel, an die originellen Studien von Brühl[4]) über die Beeinflussung der Tautomerisation durch die Natur des Lösungsmittels[5]); — alle diese Betrachtungen schienen mir immerhin einer experimentellen Prüfung wert zu sein, um daraus positive Daten zu gewinnen, ob und inwieweit all das, was man auf Grund der Versuche an wässerigen Lösungen von den Ionen als solchen abgeleitet hat, uneingeschränkt eine Verallgemeinerung auf die elektrolytische Dissociation in allen Lösungsmitteln zulässt.

Als einen den eben skizzierten Prinzipien entsprechenden Stoff glaubte ich, das flüssige Schwefeldioxyd SO_2 ansprechen zu dürfen, da dasselbe einfach zusammengesetzt ist und nur aus drei Atomen und zwei Elementen besteht, wobei beide Elemente in nächster Verwandtschaft zu einander stehen und ausgesprochen säurebildenden Charakter aufweisen. Die in der Litteratur vorrätigen Daten über die lösende Kraft des flüssigen Schwefeldioxyds waren leider wenig ermunternd, es fanden sich nur die Angaben von Sestini[6]) vor, dass in dem flüssigen SO_2 die Elemente: Phosphor, Jod, Brom, Schwefel sich merklich lösen, sowie dass SO_2 sich mit Benzol, Äther, Chloroform mischt; dass anorganische Salze sich darin lösen, war nirgends bemerkt. Zahl-

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen I, 210 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, **41** (1890); **34**, 157 (1900); vergl. auch Buckboeck, Diese Zeitschr. **23**, 123 (1897); **34**, 229 (1900); Carrara, Diese Zeitschr. **16**, 735 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 640 (1892); **19**, **174** (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899); **34**, 31 (1900).

[5]) Vergl. auch Nernst, Theoretische Chemie 534 (1898).

[6]) Bull. Soc. Chim. (2) **10**, 226 (1868).

reichere Angaben fanden sich dagegen in der physikalischen Litteratur über die elektrische Leitfähigkeit des verflüssigten SO_2 vor: 1829 konstatierte de la Rive[1]), dass eine Batterie von 40 galvanischen Elementen nicht die geringste Zersetzung und nicht die geringste Ablenkung der Galvanometernadel bewirkte; 1878 zeigte Bleekrode[2]), dass 80 Bunsenelemente kaum eine Ablenkung der Galvanometernadel beim Durchsenden des Stromes durch flüssiges SO_2 herbeiführten; Bartoli[3]) dagegen ermittelte 1895, dass dieser Körper bei Temperaturen unterhalb der kritischen ein Leiter des elektrischen Stromes sei, was durch die gleichzeitigen Versuche von Linde[4]) bestätigt wurde, dem es nicht gelang, die Dielektrizitätskonstante des flüssigen SO_2 genau zu bestimmen, da dasselbe eine zu grosse elektrische Leitfähigkeit — etwa gleich der des absoluten Alkohols — aufwies. Die Widersprüche, welche in den zusammengestellten Angaben enthalten sind, werden in den weiter mitzuteilenden Messungsergebnissen ihre Beseitigung finden, — es handelt sich eben darum, an wie gut gereinigten Objekten und mit welchem Mass man die Grösse der elektrischen Leitfähigkeit misst.

Die ersten Versuche, welche seinerzeit angestellt wurden[5]), fielen jedoch ermutigend aus; es ergab sich, dass zahlreiche anorganische Salze, namentlich die Jodide der Alkalimetalle, gelöst werden, ferner Salze organischer Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure und andere, sowie dass eine unübersehbare Menge organischer Körper — Säuren, Basen, Alkohole, Ester, Amide, Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe u. s. w. — in messbaren Quantitäten, ja oft in auffallend grossen Quantitäten und unter Farbenänderung, aufgenommen werden. Bemerkenswert war die Farbenänderung — Gelbfärbung der Salzlösung, welche beim Lösen von Jodiden auftrat, sowie eine schwache Färbung ins Gelbgrüne für Rhodanide und Bromide, — was von vornherein auf neue Thatsachen, bezw. besondere Vorgänge bei dem Lösungsprozess hindeutete. Die hierauf angestellten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, dass sämtliche Salze Stromleiter sind, wobei einzelnen sogar höhere Werte für die molekulare Leitfähigkeit zukommen, als in wässerigen Lösungen bei derselben Temperatur. Die vorläufige Prüfung wurde ferner auf die

---

[1]) Schweiggers Journal **55**, 235 (1829).

[2]) Philos. Mag. (5) (1878), 382.

[3]) Gazz. chim. Ital. **25**, I, 205 (1895).

[4]) Wied. Ann. **56**, 557. 560. 563 (1895).

[5]) Walden, Journ. der russ. physik. Ges. **31**, 665 und Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

33*

Ermittelung des Molekulargewichts ausgedehnt, — hierbei zeigte sich jedoch, dass, bei Annahme der üblichen Molekulargrössen für die Salze, die letzteren — statt in ihre Ionen zerfallen zu sein und kleinere Molekulargewichte aufzuweisen, wie es die elektrolytische Dissociationstheorie verlangt — normale oder grössere Molekulargewichte lieferten. Diese Gegensätze entsprachen freilich der ursprünglichen Erwartung, die an das neue Lösungsmittel gestellt wurde, sie waren aber auch die Ursache, warum die begonnene Erforschung der Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd trotz der recht zahlreichen Versuche noch so viele Fragen offen lassen muss.

Die eben angedeuteten Gegensätze sind gleichzeitig auch in einem anderen anorganischen Lösungsmittel, nämlich in dem flüssigen Ammoniak, zu Tage getreten. Nachdem Cady[1]), sowie Schröder[2]) diesen Körper als ein vorzügliches Ionisierungsmittel für Salze entdeckt hatten, haben die Untersuchungen von Franklin und Kraus[3]) eine Reihe von überraschenden Thatsachen ans Licht gefördert, — es sei an dieser Stelle nur angededeutet, dass die Werte für die molekulare Leitfähigkeit der Neutralsalze oft das Zweifache derjenigen in Wasser darstellen, andererseits ergab die Siedemethode sowohl halbe, als auch normale und doppelte Molekulargewichte, wobei z. B. einige Nichtelektrolyte die halbe, Elektrolyte zuweilen die normale oder doppelte Molekulargrösse zeigten[4]).

Es sei nicht unterlassen, hier zu notieren, dass auch das von Bruni und Berti[5]) entdeckte Lösungsmittel, das flüssige N_2O_4, für Körper, wie HNO_3, CH_3COOH u. a., ein oft dreimal höheres Molekulargewicht gegenüber dem theorischen liefert, wobei angenommen wurde, dass dieses Lösungsmittel nicht ionisierend wirke, da hierfür noch keine Angaben erbracht sind. Zum Schluss erwähne ich noch, dass für das ionisierende Lösungsmittel Antimontrichlorid[6]) die Elektrolyte ein ihrem Dissociationsgrad parallel laufendes Molekulargewicht besitzen. Für die anderen bisher bekannten anorganischen Ionisierungsmittel Salpetersäure (Bouty),

---

[1]) Journ. of Physic. Chemistry **1**, 707 (1897).

[2]) Journal der russ. physik. Ges. **30**, 333 (1898).

[3]) Americ. Chem. Journ. **20**, 830. 836; **21**, 1. 8; **23**, 277; **24**, 83 (1900); vergl. ferner Goodwin und Thompson, Phys. Review 8, 38; Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 42; Frenzel, Zeitschrift für Elektrochemie **6**, 477. 487. 493 (1900); Legrand, Thèse, Paris (1900).

[4]) Franklin und Kraus, Americ. Chem. Journ. **20**, 836 (1899).

[5]) Gazz. chim. Ital. **30**, II, 151 (1900).

[6]) Tolloczko, Diese Zeitschr. **30**, 705 (1899); Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 219 (1900).



Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid (Walden)[1]) liegen keine Versuche in betreff der Molekulargrössen der gelösten Salze vor. Um eine vollständige Aufzählung der gegenwärtig benutzten anorganischen Solvenzien zu bieten, muss noch des von Garelli[2]) entdeckten Zinntetrabromids Erwähnung geschehen, in welchem neben normalen auch doppelte Molekulargrössen ermittelt worden sind, — Angaben über die Ionisierungstendenz dieses Stoffes liegen nicht vor, da aber Zinntetrachlorid Salze nicht zu dissociieren vermag[3]), so darf geschlossen werden, dass auch dem $SnBr_4$ diese Fähigkeit abgehen wird.

I. Teil. Leitfähigkeit der Lösungen.

1. Methode der Untersuchung.

Zur Anwendung kam die übliche Kohlrausch-Ostwaldsche Methode mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon[4]); nur musste in anbetracht der ausserordentlichen Flüchtigkeit des angewandten Lösungsmittels eine Abänderung des einfachen Ostwaldschen Verfahrens in Bezug auf die Vornahme der Verdünnungen getroffen werden.

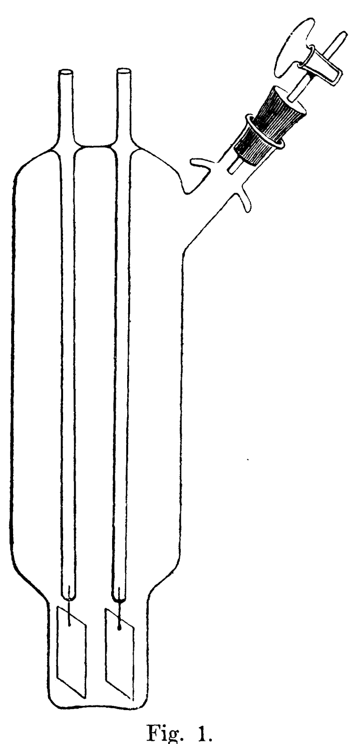


Fig. 1.

Das Widerstandsgefäss von starkem Glase, von Goetze in Leipzig angefertigt, hatte die in Fig. 1 dargestellte Gestalt. Es fasste ca. 100 ccm; die Elektroden aus starkem Platinblech von $1\frac{1}{2} \times 1$ qcm Fläche befanden sich in einer Entfernung von 0·5 cm; sie wurden mit der Lummer-Kurlbaumschen Platinlösung[5]) platiniert. Ihre Kapazität wurde mit einer $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung[6]) bei 25° bestimmt und die Konstanz des erhaltenen Wertes durch wiederholte Bestimmungen kontrolliert.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 209 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. 28, 572 (1899). [3]) Walden, loc. cit.

[4]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 1893, 265.

[5]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, 9.

[6]) Als Ausgangswert diente die molekulare Leitfähigkeit der $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung: $\mu_{50} = 129{\cdot}7$ bei 25° (vergl. Ostwald, loc. cit.).

Nach jedem Versuch wurde das Gefäss sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und mittels eines bis auf den Boden des Gefässes reichenden Röhrchens Luft durchgeleitet, welche zuvor durch Natronkalk, Schwefelsäure und Watte gereinigt wurde. Nachdem das Gefäss auf diese Weise getrocknet war (was $^1/_2$ Stunde in Anspruch nahm), wurden ungefähr 20 ccm des reinen Schwefeldioxyds durch den Tubus hineingegossen und dessen Leitfähigkeit bestimmt; dieser Wert wurde von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösungen der ganzen Versuchsreihe abgezogen.

Sowohl die Auflösung, als auch die Vornahme der Verdünnungen fand im Widerstandsgefäss selbst statt. Die zu lösende Substanz wurde in einem verkorkten Glasröhrchen eingewogen und durch den Tubus in das Widerstandsgefäss eingeschüttet; aus dem Gewicht des zurückgewogenen leeren Glasröhrchens ergab sich die Menge der eingebrachten Substanz. Dann wurden ca. 100 ccm flüssiges Schwefeldioxyd nachgegossen, der Tubus durch einen mit Glashahn versehenen Gummistopfen verschlossen, die Lösung durch Umschütteln bewerkstelligt und das Gefäss auf einer Tarierwage auf 0·01 g gewogen. Dieses Gewicht ergab, nach Abzug des Gewichts des leeren Gefässes, das Gewicht der Lösung. Ihr Volum wurde berechnet, indem das spezifische Gewicht der Lösung gleich dem spezifischen Gewicht des reinen Schwefeldioxyds gesetzt wurde (nach Bestimmungen von Lange[1]) bei $0^0 = 1{\cdot}4350$). Der Fehler, den man dadurch begeht, dürfte, da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, nicht allzu gross sein, jedenfalls nicht grösser, als die übrigen der Methode anhaftenden Fehler.

In einigen Fällen — welche in den Tabellen erwähnt werden — handelte es sich darum, ganz kleine Substanzmengen in das Widerstandsgefäss zu bringen. Man verfuhr in der Weise, dass man in kleinen Erlenmeyern 10 ccm einer $^1/_{100}$-norm. Lösung des betreffenden Stoffes in Wasser auf dem Wasserbade zur Trockenheit eindampfte und den Rückstand mit flüssigem Schwefeldioxyd in das Widerstandsgefäss quantitativ hinüberspülte. Doch wurde dieses Verfahren, als ein weniger einwandsfreies, nur in vereinzelten Fällen angewendet.

Die Änderung der Konzentration der ursprünglichen Lösung geschah in den ersten Versuchen in der Weise, dass nach vollzogener Leitfähigkeitsbestimmung der Hahn des Widerstandsgefässes vorsichtig geöffnet und ein Teil des Lösungsmittels zur Verdunstung gebracht wurde (Verdampfungsmethode). Da hierbei nicht zu vermeiden war, dass die abdestillierenden Dämpfe auch einen Teil des gelösten Körpers mit-

[1]) Chemisches Centralblatt 1899, I, 915.

rissen, und das Verfahren ausserdem nicht eine Herstellung beliebig verdünnter Lösungen erlaubte, indem man hierbei von geringerer zu immer höherer Konzentration schritt, so wurde es bald dahin abgeändert, dass durch Umkehren des Gefässes und Öffnen des Hahnes ein Teil ($^3/_4$) der Lösung herausgegossen wurde; der übrig gebliebene Teil wurde gewogen, mit reinem Schwefeldioxyd auf ca. 100 ccm wiederum verdünnt, wonach man das Gewicht der entstandenen verdünnteren Lösung durch Wägung genau bestimmte (Ausgussmethode). Betrug also die Substanzmenge in der ursprünglichen Lösung s g auf L_1 g Lösung, das Gewicht des nach dem Abgiessen übriggebliebenen Anteils — L_2 g, nach dem Auffüllen mit reinem Lösungsmittel — L_3 g, so ergab sich die Konzentration der entstandenen verdünnteren Lösung zu $\frac{L_2 s}{L_1}$ g Substanz in L_3 g Lösung. Auf dieselbe Weise wurde mit der weiteren Verdünnung fortgefahren, bis der Widerstand der Lösung so gross wurde, dass die Ablesungen ungenau wurden, was gewöhnlich bei Verdünnungen von $V = 2000$ Litern eintraf.

Da die auf diese Weise hergestellten Verdünnungen nicht einer runden Anzahl von Litern entsprachen, und überdies die in zwei parallelen Versuchsreihen erhaltenen Resultate miteinander nicht unmittelbar vergleichbar waren (da sie nicht gleichen Verdünnungen entsprachen), so wurden sie für jede Versuchsreihe in ein Koordinatennetz eingetragen, in welchem als Abscissen die Logarithmen der Verdünnungen, als Ordinaten die molekularen Leitfähigkeiten gewählt waren, — daraus wurden die den runden Zahlen: $v = 8, 32, 128, 512, 2048$ Litern entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten abgelesen. Diese Interpolation konnte um so unbedenklicher geschehen, als die Verdünnungen so vorgenommen wurden, dass sie in der Nähe der erwünschten Literzahlen lagen. Die Differenzen der so für zwei parallele Versuchsreihen erhaltenen Werte betrugen durchschnittlich 0·5 %, in extremen Fällen ca. 1 %.

Auf die Reinheit der benutzten Materialien ist besondere Sorgfalt aufgewendet worden. Das käufliche verflüssigte Schwefeldioxyd wurde direkt aus der Bombe in starkwandige Seltersflaschen abgezapft, einige Tage über H_2SO_4, P_2O_5 oder wasserfreiem Na_2SO_4 stehen gelassen, dann durch ein mit Watte gefülltes Rohr destilliert und zum Gebrauch in denselben Seltersflaschen aufbewahrt. Die anzuwendenden Salze der Rhodan- und Halogenwasserstoffsäuren wurden umkrystallisiert und die Säure (das Rhodan- und Halogenion) mit $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung nach Mohr oder nach Volhard titriert. Nähere Angaben finden sich weiter unten bei den einzelnen in Betracht kommenden Substanzen.

Sämtliche Bestimmungen sind bei 0° — in einem Bade von schmelzendem Eis — ausgeführt worden. Die Werte sind in reziproken Siemenseinheiten angegeben.

2. Leitfähigkeit des gereinigten flüssigen Schwefeldioxyds.

Käufliches aus der Bombe entnommenes Schwefeldioxyd wurde abdestilliert und das Destillat in eine Lösung von Natriumbikarbonat bis zur Sättigung eingeleitet. Die so gewonnene Lösung von Natriumbisulfit wurde durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Schwefeldioxyd durch ein Rohr geleitet, welches mit einer Schicht von mit Phosphorpentoxyd bekleideten Bimssteinstücken und dann mit einer 20 cm langen Schicht ausgeglühten Asbests gefüllt war. Um jede Verunreinigung beim Umgiessen zu vermeiden, leitete man das Schwefeldioxyd direkt in das zuvor getrocknete und evakuierte Widerstandsgefäss, wo es bei einer niederen Temperatur kondensiert wurde. Nachdem sich im Gefäss 20—30 ccm flüssigen Schwefeldioxyds gesammelt hatten, wurde der Tubus durch den Hahn verschlossen und die Leitfähigkeit bei 0° gemessen. Nach der Messung wurde das Gefäss in umgekehrter Lage durch den Hahn entleert, letzterer mit dem Gasentwickelungsapparat verbunden und eine frische Portion kondensiert. So wurde fortgefahren, bis die Leitfähigkeitswerte konstant wurden. Auf diese Weise konnte man das Gefäss mit Schwefeldioxyd füllen, ohne dass beide zuvor mit Luft und Feuchtigkeit in Berührung kamen, und konnten auch die Verunreinigungen, welche ursprünglich den Elektroden anhafteten, durch wiederholte Füllung und Entleerung allmählich ausgewaschen werden.

Die Versuche ergeben folgendes:

1. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten flüssigen Schwefeldioxyds beträgt bei 0°: $l = 0{\cdot}9 . 10^{-7}$ rezip. Siem.

2. Sowohl Spuren von Feuchtigkeit, als auch Spuren von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) erhöhen die Leitfähigkeit; beide Faktoren — einzeln oder zusammen — können zur Erklärung der stets merklichen Leitfähigkeit der weniger intensiv gereinigten flüssigen schwefligen Säure dienen, indem sowohl in den Platinelektroden Spuren von Wasser und Luft okkludiert sein können, wodurch SO_3 und H_2SO_4 gebildet werden mögen, — als auch beim Einfüllen des Lösungsmittels stets ein Kontakt mit mehr oder weniger feuchter Luft vorhanden war.

3. Es erscheint jedoch unzulässig, die selbst am reinsten Solvens noch messbare Leitfähigkeit diesen sekundären Faktoren zuzuschreiben,



da die Arbeitsart sie ganz beseitigt haben sollte, und ferner da trotz verschiedener Anfangswerte für die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Proben in allen Fällen sich derselbe Endwert: $l = 0{\cdot}9.10^{-7}$ einstellte. Es liegt nahe,

4. diesen Endwert als die dem flüssigen Schwefeldioxyd als solchem zukommende elektrische Leitfähigkeit anzusehen, und dies umsomehr, als ganz ähnliche Thatsachen für die beiden Solvenzien Wasser und flüssiges Ammoniak nachgewiesen worden sind. Für das reinste Wasser haben Kohlrausch und Heydweiler[1]) den Endwert:

$$l = 0{\cdot}4.10^{-7} \text{ bei } 18^0,$$

für flüssiges NH_3 dagegen Frenzel[2]) den Wert:

$$l = 1{\cdot}33.10^{-7} \text{ bei } -79{\cdot}3^0 \text{ ermittelt.}$$

Hiernach käme dem flüssigen Schwefeldioxyd der Platz zwischen dem reinsten Wasser und dem reinsten flüssigen Ammoniak zu, indem letzteres eine ca. viermal, ersteres dagegen eine zweimal so grosse Leitfähigkeit besitzt, wie das reinste Wasser:

$$H_2O\,(18^0) < SO_2\,(0^0) < NH_3\,(-79{\cdot}3^0)$$
$$l = 0{\cdot}4.10^{-7} < 0{\cdot}9.10^{-7} < 1{\cdot}33.10^{-7}.$$

Lässt man den angeführten Wert als der Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds zukommend gelten, wie solches bereits für das reinste Wasser und das reinste flüssige Ammoniak geschehen ist, so entsteht die Frage — wenn von einer metallischen Leitfähigkeit abgesehen wird: welche Ionen sind es, die, als elektrolytische Spaltungsprodukte, die Stromleiter in dem flüssigen Schwefeldioxyd darstellen?

Für Wasser ist die Frage nach den Ionen dahin beantwortet worden, dass eine elektrolytische Dissociation nach dem Schema:

$$H_2O = H^\cdot + OH' = H^\cdot + H^\cdot + O''$$

zugegeben wird[3]). Für Ammoniak hat Frenzel[4]) folgende Dissociationsprodukte experimentell wahrscheinlich gemacht:

$$NH_3 \rightarrow NH_2'\,^{5)} + H^\cdot \rightarrow NH'' + H^\cdot + H^\cdot \rightarrow N''' + H^\cdot + H^\cdot + H^\cdot.$$

In Analogie mit den eben skizzierten Fällen lässt sich nunmehr auch für das Schwefeldioxyd der Gang der elektrolytischen Dissociation mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit entwickeln und damit eine vorläufige

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 317 (1894); Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen 115.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 486 (1900).

[3]) Nernst, Theoretische Chemie (1898), 475ff.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 486ff. (1900).

[5]) Auch vom chemischen Standpunkt ist dieses Ion NH_2' zugelassen worden; Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 731.

Beantwortung unserer obigen Frage herbeiführen: da für flüssiges SO_2 eine Polymerie der Molekeln ausgeschlossen ist (s. weiter unten), demnach nur Molekeln der Formel $(SO_2)_1$ in Betracht kommen, so liegt nur die Möglichkeit für die folgenden Ionen vor:

$$SO_2 = SO^{\cdot\cdot} + O'' = S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + O'' + O''.$$

Während in den Elektrolyten:

$$Me_2S = Me^{\cdot} + Me^{\cdot} + S''$$

ein zweiwertiges negatives Schwefelion anzunehmen ist, wäre in unserem Fall ein bisher noch nicht nachgewiesenes vierwertiges positives S-Ion zuzulassen. Das zur Begründung dieser Annahme erforderliche weitere Thatsachenmaterial muss durch demnächst von uns anzustellende Versuche erbracht werden; es sei nur noch angefügt, dass das dem Schwefel verwandte Element Tellur ein dem vorausgesetzten $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion analoges Tellurion $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu geben vermag, indem nach den Versuchen von Hampe[1]) geschmolzenes Tellurtetrachlorid ein sehr guter Elektrolyt ist; sollte es nicht zulässig sein, auch für das geschmolzene SO_2 eine wenn auch verschwindend kleine Menge des vierwertigen positiven S-Ions anzunehmen, wenn das Tellur mit grosser Leichtigkeit ein analoges Ion zu liefern vermag?

3. Leitvermögen der Salze.

Wie durch vorläufige Versuche[2]) ermittelt wurde, lösen sich in dem flüssigen Schwefeldioxyd am leichtesten die binären Salze und darunter am besten die Jodide und Rhodanide der Alkalimetalle und die Salze der organischen Basen. Als sehr wenig löslich oder praktisch unlöslich erwiesen sich die ternären und quaternären Salze. Durch diese Thatsachen wurde das der nachfolgenden Untersuchung zu Grunde liegende Versuchsmaterial begrenzt und bedingt. Bei der Auswahl der Versuchsobjekte haben wir uns ferner leiten lassen von dem Wunsche, durch die Heranziehung der analogen Elemente, sowie durch Verwendung homologer und isomerer Basen die etwa vorhandenen Gesetzmässigkeiten am ehesten zu erkennen und mit den in wässerigen Lösungen ermittelten vergleichen zu können. Bisher haben wir — von diesen Gesichtspunkten ausgehend — untersucht: Kaliumjodid, Kaliumbromid, Kaliumrhodanid; Natriumjodid; Ammoniumjodid; Ammoniumrhodanid; Rubidiumjodid; Monomethyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumchlorid; Tetramethylammoniumbromid; Tetra-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 780 (1893).
[2]) Walden, Ber: d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).



methylammoniumjodid; Mono- und Diäthylammoniumchlorid, Triäthylammoniumchlorid; Tetraäthylammoniumjodid; Benzylammoniumchlorid; Trimethylsulfinjodid. — Das Gebiet der Verdünnungen beträgt in den meisten Fällen $v = 8$ bis $v = 2048$ Liter; für einige Salze liegen nur Zahlen aus den ersten Versuchen[1]) vor, die zur Orientierung angestellt worden waren. Naturgemäss kommt den letzteren wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die erst im Laufe der Zeit bewältigt werden konnten, nicht dieselbe Genauigkeit zu, wie den nachher für andere Salze ermittelten Werten, — trotzdem sind diese Grössen der Vollständigkeit halber mitgeteilt, jedoch durch ein Sternchen * besonders gekennzeichnet.

In den Tabellen bedeuten:

v Verdünnung, d. h. Anzahl Liter, in denen ein Mol des Salzes enthalten ist;

μ die molekulare Leitfähigkeit bei 0°, wobei zur Aichung der Widerstandsgefässe $^1/_{50}$ norm. KCl-Lösung verwandt und deren molekulare Leitfähigkeit $\mu_{50} = 129{\cdot}7$ bei 25° gesetzt wurde[2]); hiernach erscheinen sämtliche Daten für μ in Einheiten, die direkt mit den von Ostwald[3]) und seinen Schülern gewonnenen Angaben für wässerige Lösungen vergleichbar sind. Will man diese Zahlen in die neuerdings von Kohlrausch gegebenen und anders definierten Einheiten umwandeln, so wären die μ-Werte mit 1·069 zu multiplizieren, indem $\lambda = 1{\cdot}069 . \mu$[4]);

MG Molekulargewicht des Salzes in Grammen;

Titer Anzahl der Äquivalente $AgNO_3$, welche einem Äquivalent des Salzes entsprachen;

l_{SO_2} spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels, ebenfalls in reziproken Siemenseinheiten. Sämtliche l-Werte sind grösser als die (s. oben) für das reinste flüssige Schwefeldioxyd ermittelten Werte, bezw. schwanken meist zwischen $0{\cdot}1.10^{-5}$ bis $0{\cdot}3.10^{-5}$, mit anderen Worten, repräsentieren Werte, wie solche für das gewöhnlich zu Leitfähigkeitsmessungen dienende Wasser[5]) ($l = 0{\cdot}2.10^{-5}$) in Betracht kommen.

Nachstehend ist zuerst ein ausführliches Beispiel gegeben:

---

[1]) Walden, l. c.

[2]) Ostwald. Hand- und Hilfsbuch (1893), 274.

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 622. 722ff. (1893).

[4]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen (1898), 4.

[5]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 279.

Kaliumjodid, KJ; MG = 166·00.

Titer = 1·010.

1. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode: $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	6·337	4·802	3·464	2·365	1·324	0·442
μ =	41·59	42·30	43·10	43·34	45·11	35·51

2. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode: $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	6·008	4·159	3·119	2·287	1·438	0·485
μ =	44·50	41·19	41·94	45·29	47·49	40·36

3. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode: $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	80·91	64·62	49·99	35·19	21·43	11·00	4·33
μ =	55·28	51·63	48·50	45·53	42·92	40·75	40 94

4. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	50·50	36·55	26·30	19·99	12·12	6·04
μ =	49·24	45·10	43·29	41·75	40·65	42·76

5. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode; $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	759·6	571·6	425·1	204·0	134·3	42·2
μ =	97·99	89·62	93·40	69·20	63·86	54·28

6. Versuchsreihe.

Verdampfungsmethode: $l_{SO_2} = 0{\cdot}299 \,.\, 10^{-5}$.

v =	592·1	456·7	314·8	197·6	108·9	42·0
μ =	92·49	87·06	78·36	70·91	62·22	52·58

Zum Vergleich wurden noch zwei Versuchsreihen nach der Ausgussmethode ausgeführt.

Titer des Salzes = 1·004.

7. Versuchsreihe.

Ausgussmethode: $l_{SO_2} = 0{\cdot}84 \,.\, 10^{-5}$.

v =	7·820	32·43	134·8	674·4	3255
μ =	36·90	41·53	58·57	94·30	142·1

8. Versuchsreihe.

Ausgussmethode: $l_{SO_2} = 1{\cdot}97 \,.\, 10^{-5}$.

v =	8·185	29·22	135·8	601·3	2230
μ =	34·89	40·33	57·84	89·95	125·6

Zusammenstellung der Resultate für *KJ*.

$v =$	1/2	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\mu_1 =$	36·0	41·5	44·4	42·8									
$\mu_2 =$	40·5	44·3	45·4	41·3									
$\mu_3 =$					40·8	41·7	45·0	51·5					
$\mu_4 =$					42·2	40·9	44·6	51·9					
$\mu_5 =$									63·4	72·8	87·5	105·2	
$\mu_6 =$									64·3	74·9	89·7		
$\mu_7 =$					36·4	37·3	41·3	48·2	58·2	70·8	87·8	106·7	128·4
$\mu_8 =$					34·8	36·8	41·3	48·4	57·3	70·0	85·6	104·4	123·6
μ[1] (Mittel)					35·6	37·0	41·3	48·3	57·7	70·4	86·7	105·5	126·0

Von den weiteren Untersuchungen sind aus den Zusammenstellungen mitgeteilt:

Kaliumbromid, *KBr**. MG = 119·11.

$v =$	16	32	64
$\mu =$	30 8	30·8	34·4

Kaliumrhodanid, *KCNS**. MG = 97·25.

$v =$	16	32	64
$\mu =$	17·5	18·8	22·0

Natriumjodid, *NaJ**. MG = 149·9.

$v =$	16	32	64
$\mu =$	29·9	31·6	35·7

Ammoniumjodid, NH_4J*. MG = 144·9.

$v =$	16	32	64
$\mu =$	35·8	38·7	44·3

Ammoniumrhodanid, NH_4CNS*. MG = 76·18.

$v =$	8	16	32	64
$\mu =$	9·2	8·5	8·8	10·0

Rubidiumjodid, *RbJ**. MG = 212·2.

$v =$	32	54	128
$\mu =$	45·4	53·0	63·3

Monomethylammoniumchlorid, $N(CH_3)H_3Cl$.

MG = 67·55, umkrystallisiert aus Alkohol, dann aus SO_2. — Titer = 1·001.

$v =$	8	32	124	512	2048
$\mu_I =$	7·3	9·4	16·2	29·0	52·7
$\mu_2 =$	7·6	9·7	15·7	28·0	51·5
$\mu =$	7·4	9·5	15·9	28·5	52·1

[1]) Die Mittelwerte sind aus den Versuchsreihen μ_7 und μ_8 — als den genauesten — gezogen worden.

Dimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_2H_2Cl$.

MG = 81·57, aus Alkohol und dann aus SO_2 umkrystallisiert. Titer = 1·003.

v	8	32	128	512	2048
μ_1 =	9·0	10·8	16·5		
μ_2 =	9·3	10·7	15·3	24·3	40·0
μ_3 =	9·0	11·5	16·4	27·7	48·5
μ =	9·1	11·0	16·1	25·0	44·2

Trimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_3HCl$.

MG = 95·59, aus Alkohol, dann aus SO_2 umkrystallisiert. Titer = 0·9985.

v	8	32	128	512	2048
μ_1 =	10·1	11·8	18·9	33·0	56·0
μ_2 =	10·4	11·9	17·8	30·7	49·4
μ =	10·2	11·8	18·3	31·8	52·7

Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$. MG = 109·61.

Titer = 1·003.

v =	8	32	128	512	2048
μ_1 =	78·7	84·6	101·1	133·2	162·8
μ_2 =	77·2	82·9			
μ_3 =	80·0	85·5	105·9	137·9	171·5
μ =	78·6	84·3	103·5	135·7	167·1

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$: MG = 154·12.

Titer = 0·996.

v =	8	32	128	512	2048
μ_1 =	80·0	83·4	104·8	133·1	162·8
μ_2 =	79·9	83·4	107·0	134·8	163·4
μ =	79·9	83·4	105·9	133·9	163·1

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$. MG = 201·01.

Titer = 0·997.

v =	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	85·0	87·0	90·9	97·3	112·1			
μ_2 =	81·2	84·4	90·3	98·6	110·2			
μ_3 =					111·9	125·3	147·6	157·3
μ_4 =					112·0	125·7	147·2	157·4
μ =	83·1	85·7	90·6	97·9	111·5	125·5	147·4	157·3

Monoäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)H_3Cl$. MG = 81·57.

Titer = 0·994.

v =	8	32	128	512	2048
μ_1 =	3·35	5·12			
μ_2 =	3·19	4·50	7·72	10·54	12·20
μ_3 =	3·24	5·01	7·80		
μ =	3·26	4·87	7·76	10·54	12·20

Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. MG = 109·61.

Titer = 0·994.

	v = 8	32	128	512	2048
μ_1 =	11·0	12·4	18·9	30·0	55·0
μ_2 =	10·9	12·4	19·0	32·8	56·8
μ =	10·9	12·4	18·9	31·4	56·9

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$. MG = 137·65.

Titer = 0·9895.

	v = 8	32	128	512	2048
μ_1 =	16·0	18·4	27·6	46·5	79·0
μ_2 =	16·1	18·6	28·0	46·3	64·0 (?)
μ =	16·0	18·5	27·8	46·4	79·0

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$. MG = 257·09.

Titer = 0·989.

v =	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	89·2	92·5	98·1	106·1	114·1			
μ_2 =	91·2	93·5	98·0	105·5	115·1			
μ_3 =					118·9	128·5	141·9	155·3
μ_4 =					117·9	127·3	141·2	154·2
μ =	90·2	93·0	98·1	105·8	116·5	127·9	141·5	154·7

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$. MG = 143·59.

Titer = 0·998.

	v = 8	32	128	512	2048
μ_1 =	5·6	7·9	13·0	23·4	40·0
μ_2 =	5·6	7·9	13·6	23·7	40·8
μ =	5·6	7·9	13·3	23·5	40·4

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$. MG = 204·00.

Titer = 0·996.

v	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ_1 =	73·6	74·8	78·3	86·0	100·8			
μ_2 =					100·3	114·3	132·0	146·2
μ_3 =					101·2	116·1	132·4	146·1
μ =	73·6	74·8	78·3	86·0	100·6	115·2	132·2	146·1

Tabellarische Übersicht über das Leitvermögen der Salze.

In flüssigem SO_2 (bei 0°).

	v = 8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
1. KJ	35·6	37·0	41·3	48·3	57·7	70·4	86·7	105·5	126·0
2. KBr		30·8	30·8	34·4					
3. $KCNS$		17·5	18·8	22·0					

	$v=8$	16	32	64	128	256	512	1024	2048
4. NaJ		29·9	31·6	35·7					
5. NH_4J		35·8	38·7	44·3					
6. NH_4CNS	9·2	8·5	8·8	10·0					
7. RbJ			45·4	53·0	63·0				
8. $N(CH_3)H_3Cl$	7·4	8·1	9·5	12·1	15·9	21·2	28·5	38·1	52·1
9. $N(CH_3)_2H_2Cl$	9·0	9·7	11·1	13·3	16·4	21·5	27·7	37·0	48·5
10. $N(CH_3)_3HCl$	10·2	10·6	11·8	14·4	18·3	24·3	31·8	42·1	52·7
11. $N(CH_3)_4Cl$	78·6	81·2	84·3	92·0	103·5	120·0	135·7	151·2	167·1
12. $N(CH_3)_4Br$	79·9	80·4	83·4	94·5	105·9	115·1	133·9	148·6	163·1
13. $N(CH_3)_4J$	83.1	85·7	90·6	97·9	111·5	125·5	147·4	157·3	
14. $N(C_2H_5)H_3Cl$	3·3	4·0	4·9	6·1	7·8	10·3	10·5	11·4	12·2
15. $N(C_2H_5)_2H_2Cl$	10·9	11·2	12·4	15·0	18·9	24·7	31·4	43·4	56·9
16. $N(C_2H_5)_3HCl$	16·0	16·6	18·5	22·1	27·8	36·3	46·4	58·5	71·5
17. $N(C_2H_5)_4J$	90·2	93·0	98·0	105·8	116·5	127·9	141·5	154·7	
18. $N(C_7H_7)H_3Cl$	5·6	6·3	7·9	10·2	13·3	17·5	23·5	31·7	40·4
19. $S(CH_3)_3J$	73·6	74·8	78·3	86·0	100·6	115·2	132·2	146·1	

In H_2O (bei 0°)[1].

v	16	32	64	128	1024
1.	73·08	($v=25·3$)	81·9	($v=75·9$)	
2.	—	—	—	—	—
3.	64·4	66·36	68·0	69·4	—
4.	57·3	58·9	60·2	—	—
5.	69·95	71·81	73·89	75·28	—
6.	—	—	—	—	—
7.	70·9	74·6	76·5	78·4	82·3
8.	—	—	—	—	—
9.	—	—	—	—	—
10.	—	—	—	—	—
11.	—	—	—	—	—
12.	—	—	—	—	—
13.	51·02	54·81	57·12	58·12	62·56
14.	—	—	—	—	—
15.	—	—	—	—	—
16.	—	—	—	—	—
17.	43·11	47·74	50·14	51·58	54·81
18.	—	—	—	—	—
19.	—	70·88	74·46	78·52	—

4. Diskussion der Resultate.

In diesem Kapitel wollen wir an der Hand des gesammelten Zahlenmaterials die Anwendbarkeit der für wässerige Lösungen gefundenen Gesetze und Regelmässigkeiten prüfen.

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2866 (1899).

Einleitend wollen wir bemerken, dass die für die Lösungen der Salze in Schwefeldioxyd bestimmten Leitfähigkeiten eine viel grössere Mannigfaltigkeit zeigen als die entsprechenden für wässerige Lösungen geltenden Zahlen: denn während die molekulare Leitfähigkeit der einwertigen Halogensalze in wässeriger Lösung bei 25° in einem Intervall von 100—140 (mit geringen Ausnahmen) eingeschlossen ist[1]), bewegen sich die Leitfähigkeitswerte für SO_2 in einem viel grösseren Intervall: von 3—157. Dabei zeigt ein Blick auf die Tabelle S. 528, dass einige Salze die Werte in wässeriger Lösung übersteigen, während andere tief darunter bleiben.

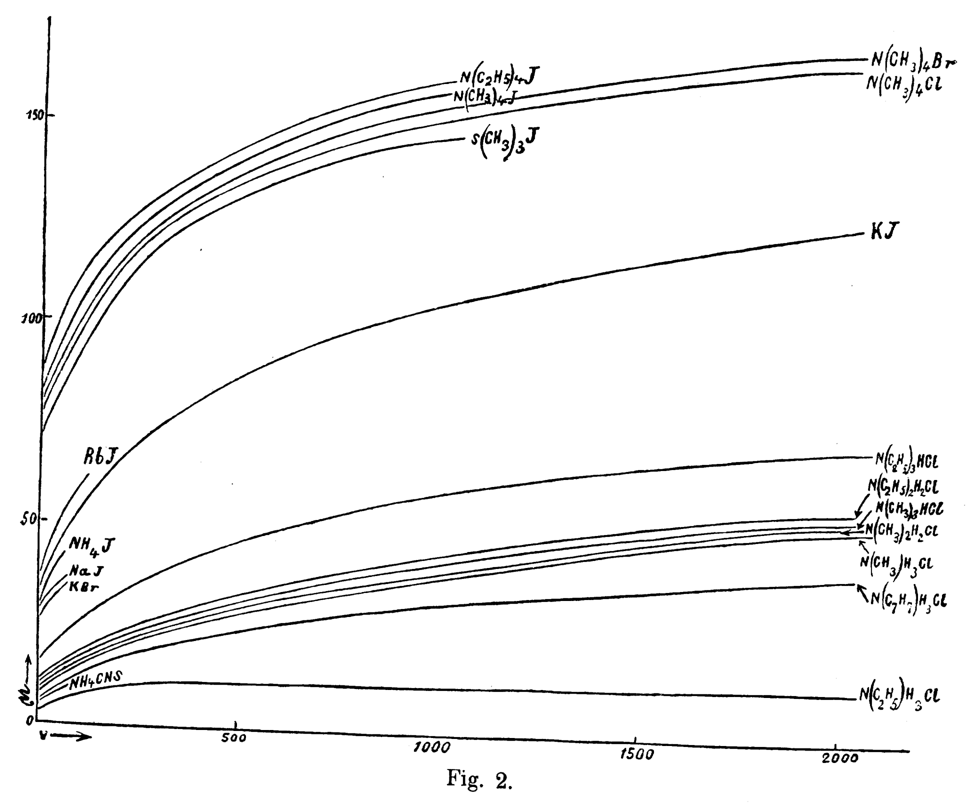


Fig. 2.

Das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen[2]). Eine Konsequenz dieses Gesetzes ist, dass sich die Leitfähigkeitswerte in das bekannte additive Schema einreihen lassen, welches eine konstante Differenz der Horizontal- und Vertikalreihen erkennen lässt. Leider ist

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2[1], 730 ff.; Kohlrausch, Leitvermögen 159 ff.

[2]) Kohlrausch, Göttinger Nachrichten (1876), 213; Wied. Ann. 6, 167 (1879).

in diesem Punkte unser Material zu lückenhaft, um eine scharfe Prüfung dieses Gesetzes zu gestatten. Die nachstehende Tabelle enthält die für $v = 64$ gültigen Leitfähigkeitswerte dreier Salzpaare:

	Br	*J*	*CNS*
K	34·4	48·3	22·0
NH_4		44·3	10·0
$N(CH_3)_4$	94·5	97·9	

Die Unterschiede betragen:

$$\mu_{KJ} - \mu_{KBr} = 13\cdot9$$
$$\mu_{N(CH_3)_4J} - \mu_{N(CH_3)_4Br} = 3\cdot4$$
$$\mu_{KJ} - \mu_{KCNS} = 26\cdot3$$
$$\mu_{NH_4J} - \mu_{NH_4CNS} = 34\cdot3$$

Aus diesen Zahlen folgt, dass das Gesetz von Kohlrausch für Lösungen in SO_2 nicht gilt. Jedoch kann man diesen Schluss nicht bestimmt fassen in anbetracht dessen, dass:

1. die zum Vergleich herangezogenen Zahlen sich teilweise auf die ersten orientierenden Versuche beziehen,

2. die gewählten Verdünnungen (v) viel zu gering sind, da sich das Gesetz von Kohlrausch eigentlich auf unendlich verdünnte Lösungen bezieht,

3. die bei 0° dem Vergleich unterworfenen Salze — im Hinblick auf die abweichenden Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit (s. w. u.) — in keinem vergleichbaren Zustande sich befinden.

Grenzwert der Leitfähigkeit. Während in den wässerigen Lösungen der Salze der Grenzwert bei einer Verdünnung von 1024 Litern meist ziemlich erreicht ist[1]), ist dieses bei unseren Lösungen auch bei Verdünnungen von 2048 Litern noch nicht der Fall.

Die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt bei wässerigen Lösungen zwischen 32—1024 Litern rund 10 Einheiten[2]). Die Leitfähigkeitskurven (Fig. 2) zeigen schon, dass auch diese Regel hier nicht zutrifft, anderenfalls die Kurven parallel verlaufen müssten. Während die Zunahme der Leitfähigkeit und auch der Kurvenverlauf für die fünf Salze, deren Leitfähigkeit am grössten ist, nahezu gleich sind, ist für die übrigen Salze die Zunahme der Leitfähigkeit im allgemeinen um so geringer, je geringer die Leitfähigkeit eines gegebenen Salzes ist. Die nachstehende Tabelle enthält die Leitfähigkeitsdifferenzen zwischen $v = 1024$ und v

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885). — Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 198 (1894).

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 105 (1887); **2**, 901 (1888). — Walden, Diese Zeitschr. **1**, 529 (1887); **2**, 49 (1888).

$=32$, und daneben die Leitfähigkeitswerte für die maximale Verdünnung von $v=2048$ in SO_2 bei 0° und $v=\infty$ in Wasser[1]) bei 25° ($\mu_\infty = \mu_{1024} + 3$):

		$\mu_{1024} - \mu_{32}$		In SO_2 bei 0° μ_{2048}		In H_2O bei 25° μ_∞
19.	$S(CH_3)_3J$	67·8	$\Delta =$ ca. 60	146·1	(bei $v = 1024$)	120
11.	$N(CH_3)_4Cl$	66·9		167·1		113·8
13.	$N(CH_3)_4J$	66·7		157·3	(bei $v + 1024$)	116
12.	$N(CH_3)_4Br$	65·2		163·1		117
1.	KJ	64·2		126·0		143·4
17.	$N(C_2H_5)_4J$	56·7		154·7	(bei $v = 1024$)	104
16.	$N(C_2H_5)_3HCl$	40·0	$\Delta =$ ca. 30	71·5		102·8
15.	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	31·0		56·9		106·3
10.	$N(CH_3)_3HCl$	30·3		52·7		117·2
8.	$N(CH_3)H_3Cl$	28·6		52·1		140·6
9.	$N(CH_3)_2H_2Cl$	25·9		48·5		120·3
18.	$N(C_7H_7H_3Cl)$	23·8		40·4		104·4
14.	$N(C_2H_5)H_3Cl$	6·5		12·2		117·0

Verdünnungsgesetz. Für schwache Säuren gilt in wässeriger Lösung bekanntlich das einfache Ostwaldsche[2]) Gesetz:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)\,v} = K_O. \tag{1}$$

Für Salzlösungen hat Rudolphi[3]) eine empirische Formel vorgeschlagen, welche sich der Erfahrung ziemlich gut anpasst:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)\sqrt{v}} = K_R. \tag{2}$$

Van't Hoff[4]) hat diese Formel etwas umgeformt, wodurch ein noch besserer Anschluss an die Erfahrung und gleichzeitig eine grössere Durchsichtigkeit erreicht wurden:

$$\frac{\mu_v^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)^2\,v} = K_H. \tag{3}$$

Es war von Interesse, die Anwendbarkeit dieser Formeln auf die Lösungen in SO_2 zu prüfen. Der Prüfung wurden sieben Salze unterzogen, und zwar solche mit geringem, mittlerem und grossem Leitvermögen; hierbei wurden nur diejenigen zur Rechnung ausgewählt, bei denen eine befriedigende Übereinstimmung zweier parallelen Versuchs-

[1]) Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 198 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 278 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **17**, 385 (1895).
[4]) Diese Zeitschr. **18**, 301 (1895).

reihen eine besondere Garantie für die Richtigkeit der erhaltenen Werte darbot. Da über μ_∞ direkte Beobachtungen nicht vorlagen [1]), so mussten diese Werte durch Extrapolation nach jeder von den zu prüfenden Formeln besonders berechnet werden [2]). Aus Formel (1) ergiebt sich:

$$\frac{\mu_1}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)v_1} = \frac{\mu_2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2)v_2},$$

oder daraus:
$$\mu_\infty = \mu_1 \cdot \mu_2 \frac{\frac{v_2}{v_1}\mu_1 - \mu_2}{\frac{v_2}{v_1}\mu_1{}^2 - \mu_2{}^2}. \tag{1 a}$$

Aus der Formel (2):

$$\frac{\mu_1}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)\sqrt{v_1}} = \frac{\mu_2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2)\sqrt{v_2}};$$

daraus:
$$\mu_\infty = \mu_1 \cdot \mu_2 \frac{\mu_1\sqrt{\frac{v_2}{v_1}} - \mu_2}{\mu_1^2\sqrt{\frac{v_2}{v_1}} - \mu_2{}^2}. \tag{2 a}$$

Aus Formel (3):

$$\frac{\mu_1{}^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)^2 v_1} = \frac{\mu_2{}^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_3)^2 v_3};$$

daraus:

$$\mu_\infty = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{\frac{v_2}{v_1}\mu_1{}^3 - \mu_2{}^3}\left\{\frac{v_2}{v_1}\mu_1{}^2 - \mu_2{}^2 \pm (\mu_2 - \mu_1)\sqrt{\frac{v_2}{v_1}\mu_1\mu_2}\right\}. \tag{3 a}$$ [3])

Als v_2 und v_1 wurden in jeder Versuchsreihe die äussersten Werte genommen: also $v_1 = 8$ (resp. 32), $v_2 = 2048$ (resp. 1024). Um die Stichhaltigkeit dieser Berechnungsart zu prüfen, wurden auf dieselbe Weise μ_∞ und K für einige Säuren und Salze nach der Ostwaldschen (K_O)-, Rudolphischen (K_R)- und van't Hoffschen (K_H)-Formel berechnet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Es bezeichnet K' — die aus den für μ_∞ berechneten Werten [Formel (1a), (2a), (3a)] sich ergebenden Konstanten; K — entspricht den Konstanten, welche sich unter Zugrundelegung der empirisch bestimmten μ_∞ ergeben.

---

[1]) Siehe oben S. 530.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^1, 692.

[3]) μ_∞ ergiebt als Auflösung einer quadratischen Gleichung zwei Wurzeln, welche bei der Prüfung der Gültigkeit der Formel (3) berücksichtigt werden müssen.

Wässerige Lösungen.

Essigsäure[1]).

μ_∞ beob. = 3·60 — μ_∞ ber. = 436·2

v	μ	K_0'	K_0
4	2·566	(0·870)	1·28
16	5·184	0·893	1·31
64	10·24	0·882	1·30
256	20·13	0·872	1·29
1024	39·28	(0·870)	1·30

Angelikasäure[2]).

μ_∞ beob. = 350. — μ_∞ ber. = 354·4

v	μ	K_0'	K_0
32	13·98	(0·506)	0·509
128	27·36	0·505	0·552
512	52·46	0·502	0·512
2048	97·21	(0·506)	0·521

Kaliumchlorid[3]).

μ_∞ beob. = 121·7 — μ_∞ ber. R = 121·61

v	μ	K_R'	K_R
10	104·7	(1·68)	1·68
20	108·3	1·62	1·61
100	114·7	1·56	1·54
500	118·5	1·66	1·61
1000	119·3	1·60	1·54
10000	120·9	(1·69)	1·50

Silbernitrat[4]), $AgNO_3$.

μ_∞ beob. = 123·45. — μ_∞ ber. R. = 123·9. — μ_∞ ber. H = {(115·75)[5]) 123·43}

v	μ	K_R'	K_R	K_H'	K_H
16	102·25	(0·973)	1·00	(1·20)	1·11
32	108·00	1·05	1·08	1·34	1·16
64	111·02	0·98	0·96	1·12	1·06
128	114·34	0·97	1·03	1·14	1·07
256	116·87	0·98	1·05	1·18	1·08
512	118·74	(0·97)	1·07	(1·20)	1·09

Wie ersichtlich, ist die Konstanz der K-Werte nicht minder gut (in einigen Fällen sogar besser) als unter Zugrundelegung von μ_∞ beob.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 278 (1888).

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 279 (1888).

[3]) Rudolphi, Diese Zeitschr. **17**, 394 (1895).

[4]) Rudolphi, Diese Zeitschr. **17**, 386 (1895); van't Hoff, Diese Zeitschr. **18**, 301 (1895).

[5]) Über die zwei Werte für μ_∞, vergl. S. 532 Anm.

Lösungen in Schwefeldioxyd.

Kaliumjodid, KJ[1]).

v	μ	K_O	K_R	K_H
	$\mu_\infty O = 130.65$	$\mu_\infty R = 453.2$	$\mu_\infty H = \begin{cases} (99.43)^{1)} \\ 190.14 \end{cases}$	
8	35·6	(0·000128)	(0·00237)	(0·000124)
32	41·3	0·000457	0·00161	0·0000520
128	57·7	0·000273	0·00164	0·0000447
512	86·7	0·000256	0·00200	0·0000622
2048	126·0	(0·000128)	(0·00237)	(0·000124)

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$.

v	μ	K_O	K_R	K_H
	$\mu_\infty O = 164.47$	$\mu_\infty R = 192.4$	$\mu_\infty H = 181.64$.	
8	79·9	(0·05723)	(0·104)	(0·0339)
32	83·4	0·0163	0·0586	0·0103
128	105·9	0·00907	0·0595	0·0089
512	133·9	0·00693	0·0704	0·0114
2048	163·1	(0·0576)	(0·104)	(0·0340)

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$.

v	μ	K_O	K_R	K_H
	$\mu_\infty O = 164.3$	$\mu_\infty R = 233.4$	$\mu_\infty H = \begin{cases} 202.59 \\ (138.09). \end{cases}$	
32	90·6	(0·0212)	(0·0435)	(0·0093)
64	97·9	0·0137	0·0379	0·0066
128	111·5	0·0112	0·0386	0·0064
256	125·5	0·00965	0·0391	0·0061
512	147·4	0·0153	0·0478	0·0101
1024	157·3	(0·0211)	(0·0435)	(0·0091)

Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$.

v	μ	K_O	K_R	K_H
	$\mu_\infty O = 62.36$	$\mu_\infty R = (-54.50)$	$\mu_\infty H = \begin{cases} 191.58 \\ (37.25). \end{cases}$	
8	10·9	(0·00462)	—	(0·0000259)
32	12·4	0·00154	—	0·0000097
128	18·9	0·00103	—	0·0000092
512	31·4	0·00090	—	0·0000120
2048	56·9	(0·00461)	—	(0·0000259)

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$.

v	μ	K_O	K_R	K_H
	$\mu_\infty O = 51.0$	$\mu_\infty R = (-571.5)$	$\mu_\infty H = \begin{cases} 95.44 \\ (34.80). \end{cases}$	
8	16·0	(0·0179)	—	(0·000850)
32	18·5	0·0064	—	0·000350
128	27·8	0·0051	—	0·000384
512	46·4	(0·0179)	—	(0·000850)

[1]) Die eingeklammerten Werte kommen nicht in Betracht, da sie kleiner als μ_2 sind, was mit der Formel unvereinbar ist.



Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

$\mu_{\infty\,O} = 159{\cdot}4$ $\mu_{\infty\,R} = 199{\cdot}5$ $\mu_{\infty\,R} = \begin{cases} 185{\cdot}31 \\ (139{\cdot}98). \end{cases}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
32	98·0	(0·0307)	(0·0838)	(0·0208)
64	105·8	0·0205	0·0766	0·0158
128	116·5	0·0155	0·0725	0·0141
256	127·9	0·0127	0·0716	0·0134
512	141·5	0·0137	0·0764	0·0155
1024	154·7	(0·0312)	(0·0837)	(0·0208)

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

$\mu_{\infty\,O} = 49{\cdot}3$ $\mu_{\infty\,R} = (-98{\cdot}51)$ $\mu_{\infty\,H} = \begin{matrix} (-159{\cdot}02) \\ (21{\cdot}08). \end{matrix}$

v	μ	K_O	K_R	K_H
8	5·6	(0·00182)	—	—
32	7·9	0·00096	—	—
128	13·3	0·00078	—	—
512	23·5	0·00085	—	—
2048	40·4	(0·00183)	—	—

Ziehen wir aus den obigen Rechnungen die Bilanz, so ergiebt sich:

1. dass das Ostwaldsche Gesetz nicht anwendbar ist, indem die Konstante (K_O) Sprünge um $^3/_4$ ihres maximalen Wertes aufweist;

2. die Rudolphische Formel passt sich nur in zwei Fällen einigermassen der Erfahrung an, und zwar für $N(CH_3)_4J$ und für $N(C_2H_5)_4J$ — bei Salzen also, welche sich durch die grössten Werte der molekularen Leitfähigkeit auszeichnen. Für schlechte Elektrolyte erscheint die Formel unanwendbar, indem sie für μ_∞ negative Werte ergiebt: $N(C_2H_5)_2H_2Cl$, $N(C_2H_5)_3HCl$, $N(C_7H_7)H_3Cl$;

3. Analoges gilt auch für die Gleichung von van't Hoff: auch sie gilt einigermassen für die besten Elektrolyte: $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$; den mittleren und schlechten passt sie sich schlechter an und ergiebt für $N(C_7H_7)H_3Cl$ einen Wert von μ_∞, welcher kleiner als μ_{2048} ist, was offenbar keinen Sinn hat.

Man kann nun noch die Frage stellen, ob die drei Verdünnungsgesetze nicht in einem kleineren Konzentrationsgebiet mit der Erfahrung im Einklang sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden nochmals die Werte für μ_∞ und für K in Bezug auf alle drei Formeln ausgerechnet, indem für v_1 und v_2 die Verdünnungen von 32 und 2048 Litern, für μ_1 und μ_2 die zugehörigen Leitfähigkeitswerte zu Grunde gelegt worden sind.

Es ergiebt sich aber, dass die Art der Berechnung das Endresultat nicht wesentlich beeinflusst: in dem engeren Konzentrationsintervall von $v = 32$ bis $v = 2048$ sind die Werte für die Ostwaldsche Konstante

bei Elektrolyten mit geringer Leitfähigkeit etwas weniger schwankend; immerhin aber scheinen die Abweichungen ausserhalb der Grenzen der Versuchsfehler zu liegen.

Stöchiometrische Beziehungen. Chloride, Bromide und Jodide gleicher Basen zeigen (analog den wässerigen Lösungen) annähernd gleiche Leitfähigkeit (cf. S. 528); doch leiten die Jodide etwas besser als die entsprechenden Bromide, diese etwas besser als die entsprechenden Chloride. Erheblich schlechter leiten die Rhodanide.

Dagegen übt einen viel grösseren Einfluss auf die Leitfähigkeit die Natur des Kations aus.

Von den anorganischen Jodiden leiten am besten das Salz des Rubidiums, dann kommen K, NH_4, Na:

	RbJ	KJ	NH_4J	NaJ
Molekulargewicht	212·2	166·0	144·9	149·9
μ_{32}	45·4	41·3	38·7	31·6

Im allgemeinen scheint in diesem Fall die Leitfähigkeit mit steigendem Atomgewicht zuzunehmen (analog wie in wässerigen Lösungen); zusammengesetzte Radikale (z. B. NH_4) machen jedoch eine Ausnahme davon.

Was die organischen Kationen anbetrifft, so liegen auch hier die Verhältnisse analog, wie sie Bredig in seiner ausführlichen Untersuchung der wässerigen Lösungen[1]) gefunden hatte. Nachstehende Tabelle der Leitvermögen der Chloride organischer Ammoniumbasen veranschaulicht diese Verhältnisse:

	$N(CH_3)H_3Cl$	$N(CH_3)_2H_2Cl$	$N(CH_3)_3HCl$	$N(CH_3)_4Cl$
μ_{1024}	38·1	37·0	42·1	151·2
	$N(C_2H_5)H_3Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$N(C_2H_5)H_3Cl$	$N(C_7H_7)H_3Cl$
	11·4	43·4	58·5	31·7

Es ergiebt sich daraus zunächst, dass Salze mit isomeren Kationen ungleich gut leiten: so z. B. $N(CH_3)_2H_2Cl$ und $N(C_2H_5)H_3Cl$, oder $N(CH_3)_4Cl$ und $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. Im allgemeinen erhöht die Substitution des H in NH_4 durch ein organisches Radikal die Leitfähigkeit der Verbindung: so leiten sekundäre Ammoniumsalze besser, als primäre ($N(CH_3)_2H_2Cl$ scheint eine Ausnahme zu bilden, welche jedoch einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann); tertiäre Salze leiten besser als sekundäre. Besonders ausgeprägt ist der Sprung zwischen den tertiären und quaternären Basen. Eintritt von C_2H_5 anstatt CH_3 scheint im allgemeinen im Gegensatz zu wässerigen Lösungen die Leitfähigkeit

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 194 (1894).



zu vermehren; eine Ausnahme bildet wiederum $N(C_2H_5)H_3Cl$, welches von allen untersuchten Salzen die geringsten Leitfähigkeitswerte aufweist.

5. Bildung komplexer Salze.

Bereits in der vorläufigen Mitteilung[1]) war konstatiert worden, dass im flüssigen Schwefeldioxyd sowohl Wechselzersetzungen von Neutralsalzen, als auch Umsetzungen zwischen Neutralsalz und Säure, als auch Bildung von komplizierten gefärbten Verbindungen sich vollziehen können. Hiernach lag es nahe, zu vermuten, dass auch komplexe Salze sich bilden werden, d. h. Salze, deren Ionen aus einem Einzelion und einem Neutralteil zusammengesetzt sind[2]). Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt: schon die Löslichkeitserhöhung gewisser schwer löslicher Substanzen in Gegenwart von Alkalijodiden lieferte hierzu den Beweis. Jod, Quecksilberjodid und Kadmiumjodid sind in SO_2 sehr wenig löslich (die beiden letzteren praktisch unlöslich); sie lösen sich jedoch leicht auf in Gegenwart von KJ oder RbJ. Ausserdem wurde die Bildung komplexer Salze noch durch folgende Leitfähigkeitsmessungen bekräftigt: es wurden je $^1/_{100}$ Mol J, $^1/_{200}$ Mol CdJ_2, $^1/_{200}$ Mol HgJ_2 mit $^1/_{200}$ Mol KJ, resp. $^1/_{200}$ Mol RbJ zusammengebracht und im Widerstandsgefäss in 50 ccm (71·75 g) flüssiger SO_2 gelöst. Die Leitfähigkeiten der Gemische wurden mit der Leitfähigkeit von reinem KJ, resp. RbJ bei gleicher Verdünnung verglichen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten; es bezeichnen darin: s — die Substanzmenge in Molen, L — Anzahl g des Lösungsmittels, v — Verdünnung in Litern, μ_1 und μ_2 — die in zwei parallelen Versuchen gewonnenen Werte der molekularen Leitfähigkeit, μ — den Mittelwert aus μ_1 und μ_2.

s	L	v	μ_1	μ_2	μ	
$^1/_{200}$ KJ	71·75	10	39·16	39·80	39·48	
$^1/_{200}$ RbJ	71·75	10	45·03	44·53	44·78	
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{100}$ J	71·75	10	71·27		71·27	
$^1/_{200}$ RbJ + $^1/_{100}$ J	71·75	10	69·53	73·72	71·62	
$^1/_{200}$ RbJ + $^1/_{50}$ J	71·75	10	70·63		70·63	nicht ganz gelöst
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{200}$ CdJ_2	71·75	10	28·94		28·94	„ „ „
$^1/_{200}$ KJ + $^1/_{200}$ HgJ_2	71·75	10	49·65		49·65	„ „ „

Es geht daraus hervor, dass durch Hinzufügen von 2 Molen J auf 1 Mol KJ und RbJ die Leitfähigkeit erhöht wird; das Hinzufügen weiterer 2 Mole J erhöht diesen Wert nicht mehr. Durch Hinzufügen von CdJ_2 wird die Leitfähigkeit vermindert, durch das Hinzufügen von

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2864 (1899).

[2]) Bodländer und Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 471 (1900).

HgJ_2 dagegen vermehrt. Genaue Resultate liessen sich jedoch in den beiden letzteren Fällen nicht erhalten, da trotz einer längeren Berührung mit dem Lösungsmittel und andauernden Schüttelns nicht alles in Lösung ging.

Aus den obigen Daten geht ferner hervor, dass beim Zusatz von Jod zu Jodkalium und Jodrubidium die komplexen Polyhalogenide KJ_3 und RbJ_3 sich bilden, bezw. in der Verdünnung $v = 10$ existenzfähig sind. Bekanntlich existieren ähnliche Polyjodide auch in wässerigen Lösungen[1]; während aber hierbei die molekulare Leitfähigkeit z. B. des Kaliumtrijodids KJ_3 geringer ist[2], als die des Jodkaliums KJ, haben wir in Schwefeldioxyd das umgekehrte Verhalten:

in Wasser:	KJ_3	KJ	in SO_2:	KJ_3	KJ
$v = 32$	$\mu = 101 <$	128.5	$v = 10$	$71.27 >$	39.48
$v = \infty$	$\mu = 115 <$	143.4			

6. Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit.

Lange Zeit hindurch galt es als Regel, dass die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte in wässeriger Lösung mit zunehmender Temperatur zunehme, was nach Kohlrausch durch die Gleichung:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + bt)$$

ausgedrückt wurde, wobei λ die Leitfähigkeit bei der Temperatur t^0 und 0^0, und b der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist. Im Hinblick auf die vorausgesetzte Allgemeingültigkeit der obigen Regel fasste man diese Erscheinung als ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Elektrolyte gegenüber den metallischen Leitern auf, indem bei den letzteren die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Es war Arrhenius[3], welcher zuerst nachwies, dass auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie diese Verallgemeinerung irrtümlich sei, indem er Lösungen sowohl vermutete, als auch experimentell nachwies, für welche die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnahm, d. h. die einen negativen Temperaturkoëffizienten besassen; so konstatierte Arrhenius, dass z. B. für die wässerigen Lösungen der Unterphosphorsäure das Leitungsvermögen ein Maximum bei 55° erreicht, während die Phosphorsäure ein solches bei etwa 75° aufweist.

Was die Gründe für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Tem-

[1] Le Blanc-Noyes, Diese Zeitschr. **4**, 402 (1889); Wildermann, Diese Zeitschr. **11**, 407 (1893); Jakowkin, Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896); Noyes, Diese Zeitschr. **27**, 357 (1898); Sullivan, Diese Zeitschr. **28**, 521 (1899).

[2] Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 217 (1894).

[3] Diese Zeitschr. **4**, 112 (1889).



peratur betrifft, so können dieselben beruhen: 1. in einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, 2. in einer Änderung der Anzahl der Ionen und eventuell 3. in einer Änderung der Natur der Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits hängt von der Grösse des Reibungswiderstandes ab, den die Ionen durch das Lösungsmittel (z. B. Wasser) erfahren; — da nun letzterer für Wasser mit der Temperatur abnimmt, so müsste die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei gleichbleibender Anzahl derselben mit der Temperatur durchweg steigen. Die Wanderungsgeschwindigkeit kann ferner zunehmen, wenn die Ionen durch steigende Temperatur ihre Natur verändern, indem dieselben z. B. sich depolymerisieren oder in kleinere Bruchstücke zerfallen. Man kann ja die Annahme machen, dass 1. gewisse Salze (Elektrolyte) in dem Lösungsmittel nicht mit der einfachen, sondern der n-fachen Molekulargrösse existieren, daher in polymere Ionen sich dissociieren, z. B.:

$$(KJ)_n = K_n' J_{n-1} + J',$$

wobei durch gesteigerte Temperatur das Ion $K_n J_{n-1}'$ zerfallen kann in $K_{n-1} J_{n-1} + K^{\cdot}$. 2. Es ist denkbar, dass die (einfachen oder polymeren) Ionen mit dem Lösungsmittel associiert sind[1]), indem, beispiels-

---

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2.** 500 (1888).
Ciamician, Diese Zeitschr. **6,** 403 (1890).
van der Waals, Diese Zeitschr. **8,** 215 (1890).
J. van Laar, Diese Zeitschr. **10,** 242 (1892); **31,** 1 (1899).
Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**[1], 801 (1893).
Konowaloff, Wied. Ann. **49,** 733 (1893); Zeitschr. der russ. phys.-chem. Ges. **31,** 910.
Wildermann, Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 1773 (1893).
Armstrong, Journ. Chem. Soc. **53,** 116 (1888); **67,** 1122 (1895).
Fitzpatrick, Phil. Mag. (5) **24,** 377 (1887); Journ. Ch. Soc. **69,** 885 (1896).
Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3,** 267; **15,** 1 (1897).
Carrara. Gazz. chim. Ital. **27,** I, 422 (1897).
Crompton, Journ. Chem. Soc. **53,** 116 (1888); **71,** 925 (1897).
Nernst, Theoretische Chemie 32. 105. 109. 240. 262. 366. 429. 445 (1898).
Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **5,** 48. 353 (1899).
Euler, Diese Zeitschr. **28,** 370. 619 (1899).
Kahlenberg-Lincoln, The Journ. of Phys. Chemistry III, **33.** 489 (1899).
Brühl, Diese Zeitschr. **18,** 514 (1895); **27,** 321 (1898); **30,** 1 (1899).
van't Hoff, Vorlesungen I, 218. 221 (1898).
Reychler, Les Théories physico-chimiques **236** (1901).
Vergl. auch Mendelejew, Zeitschr. d. russ. phys.-chem. Ges. 1887.
Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 3519. 3582 (1890); **25,** 2989 (1892); Zeitschr. f. anorg. Chemie **8,** 323 (1895).

halber die Ionen:

$$K^{\cdot}.xH_2O + J.yH_2O'$$

in wässeriger Lösung Bestand haben und bei zunehmender Temperatur in Ionen mit weniger Wasser oder in wasserfreie Ionen zerfallen können. — Da nun die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit zunehmender Anzahl der in ihnen enthaltenen Atome abnimmt[1]), so muss — vice versa — die Leitfähigkeit mit dem Zerfall komplexer Ionen in einfachere, weniger Atome enthaltende zunehmen.

Wenn die angeführten Faktoren eine Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen mit der Temperatur bewirken müssen, so kann andererseits eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur nur dadurch erklärt werden, dass — parallel damit — eine Abnahme der Dissociation oder Zunahme der Komplexität stattfindet, und zwar in einem so hohen Grade, dass der Einfluss der zuerst dargelegten Faktoren überkompensiert wird: in diesem Fall würde also der resultierende Temperaturkoëffizient negativ ausfallen. Dieser Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad α kann nach Ostwald[2]) folgendermassen ermittelt werden: „Verändert man den Zustand eines im stabilen Gleichgewicht befindlichen Gebildes zwangsweise, so entstehen gleichzeitig Vorgänge, welche sich dem Zwang widersetzen. Erwärmt man eine bei gegebener Temperatur im Dissociationsgleichgewicht befindliche Lösung, so werden in der Lösung Vorgänge eintreten, welche sich der Temperaturerhöhung widersetzen, d. h. abkühlend wirken. Wenn es also Ionen giebt, welche bei ihrer Vereinigung zu neutralen Molekeln Wärme verbrauchen, so wird die Dissociation bei steigender Temperatur zurückgehen.“ Hieraus ergiebt sich der Schluss, den Arrhenius (l. c.) experimentell realisierte, dass Säuren — namentlich einbasische[3]) und solche mit der grössten Neutralisationswärme — bei der Dissociation in Ionen Wärme entwickeln, also bei steigender Temperatur in ihrer Dissociation (und Leitfähigkeit) zurückgehen müssen. Das gleiche Phänomen konnte auch für einige Neutralsalze in wässeriger Lösung nachgewiesen werden, so z. B. für Kupfersulfat, das nach Sack[4]) einen Maximalwert der Leitfähigkeit bei 96° ergab.

Dass ausser in wässerigen auch in anderen Lösungsmitteln Elek-

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2[1]**, 679 (1893).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2[1]**, 699.

[3]) Vergleiche die weiteren Arbeiten von Jahn, Diese Zeitschr. **16**, 72 (1895); Euler, Diese Zeitschr. **21**, 257 (1896); Kortright, Amer. Chem. Journ. **18**, 365.

[4]) Wied. Ann. **43**, 212 (1891).

trolyte einen negativen Temperaturkoëffizienten haben, hat z. B. Cattaneo[1]) für ätherische Lösungen dargethan: CdJ_2, $FeCl_2$, $HgCl_2$ u. a. zeigten sämtlich zwischen 0 und 25° eine Abnahme der Leitfähigkeit. Das gleiche Auftreten einer Maximalleitfähigkeit mit nachheriger Abnahme bei immer zunehmender Temperatur wies Lincoln[2]) nach für $FeCl_3$: in Monochloressigsäureester, in Benzoësäureäthylester, in Amylnitrit, in Orthonitrotoluol. Schliesslich sei noch angeführt, dass nach Franklin und Kraus[3]) auch in flüssigem Ammoniak zahlreiche Elektrolyte bei stets gesteigerter Temperatur ein Maximum der Leitfähigkeit besitzen, — nebenbei sei bemerkt, dass diese Maximaltemperatur für alle Salze nahezu gleich ist, d. h. etwa bei 12° liegt. Ebenfalls in flüssigem NH_3 hat auch Legrand[4]) die Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einiger Salze bestimmt.

Da nun das flüssige Schwefeldioxyd einen bequemen Erstarrungspunkt besitzt, nach Mitchell bei —79°, nach Faraday bei —76° —, da andererseits die Möglichkeit vorlag, die elektrische Leitfähigkeit der in SO_2 gelösten Elektrolyte auch bis zur kritischen Temperatur (ϑ = 157° als Mittel aus den zahlreichen Angaben) zu verfolgen, so bot sich hier die Gelegenheit dar, das Verhalten der Elektrolyte innerhalb des Temperaturintervalls von —78 bis +157 = 235° und bis hinauf in die kritischen Zustände zu verfolgen, was bisher an einem anderen Lösungsmittel (und Ionisierungsmittel) weder durchgeführt worden, noch praktisch und so bequem durchzuführen möglich gewesen ist.

Die Untersuchungen teilten sich naturgemäss in die beiden Teile: A. Ermittelung der Leitfähigkeit zwischen dem Erstarrungs- und Siedepunkt (d. h. von —78 bis —10, resp. 0°), und B. Ermittelung der Leitfähigkeit zwischen dem Siedepunkt und der kritischen Temperatur (d. h. von —10, resp. 0° bis hinauf zu +160°).

A. Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen.

Zu diesen Bestimmungen diente das Widerstandsgefäss von der in Fig. 1 angegebenen Gestalt. Die Lösungen wurden in demselben, wie S. 518 beschrieben, vorbereitet. Als Bad diente ein Becherglas, welches in einem anderen weiteren sich befand; der Zwischenraum wurde mit trockener Schafwolle ausgefüllt. Die Abkühlung geschah durch eine

---

[1]) Wied. Beiblätter **17,** 1085 (1893).

[2]) Journ. Physic. Chemistry **3,** 466 (1899); vergl. auch Kahlenberg-Lincoln, ebenda 28 ff.

[3]) Americ. Chem. Journ. **24,** 83 (1900).

[4]) Thèse, Paris 1900.

Auflösung von fester Kohlensäure in Äther; eine stetige Erwärmung wurde durch Hinzufügen von Äther (unter Rührung) bewirkt. Zur Temperaturmessung diente ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin kontrolliertes Normalthermometer mit Toluolfüllung.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnet:

v die Verdünnung in Litern,
t die Temperatur in Celsiusgraden,
$\mu_{beob.}$ die beobachtete molekulare Leitfähigkeit,
$\mu_{ber.}$ die nach der Formel $\mu = \mu_0 + At + Bt^2$ berechnete molekulare Leitfähigkeit (vergl. S. 546).
Δ den Unterschied beider Werte ($\Delta = \mu_{ber.} - \mu_{beob.}$).

1. Kaliumjodid, *KJ*.

0·1608 g KJ in 101·79 g SO_2; $v = 120{\cdot}3$.

1. Versuchsreihe.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
0·0	61·30	61·54	+ 0·24
— 67·0	51·66	51·38	— 0·28
— 60·0	55·27	55·09	— 0·18
— 50·0	59·93	58·82	— 1·11
— 40·0	63·06	62·28	— 0·78
— 30·0	63·70	63·99	— 0·29
— 20·0	**64·88**	**64·43**	— 0·45 (Maxim.)
— 10·0	64·88	63·62	— 1·26
— 0·7	62·22	61·73	— 0·49

Fig. 3.

2. Versuchsreihe.

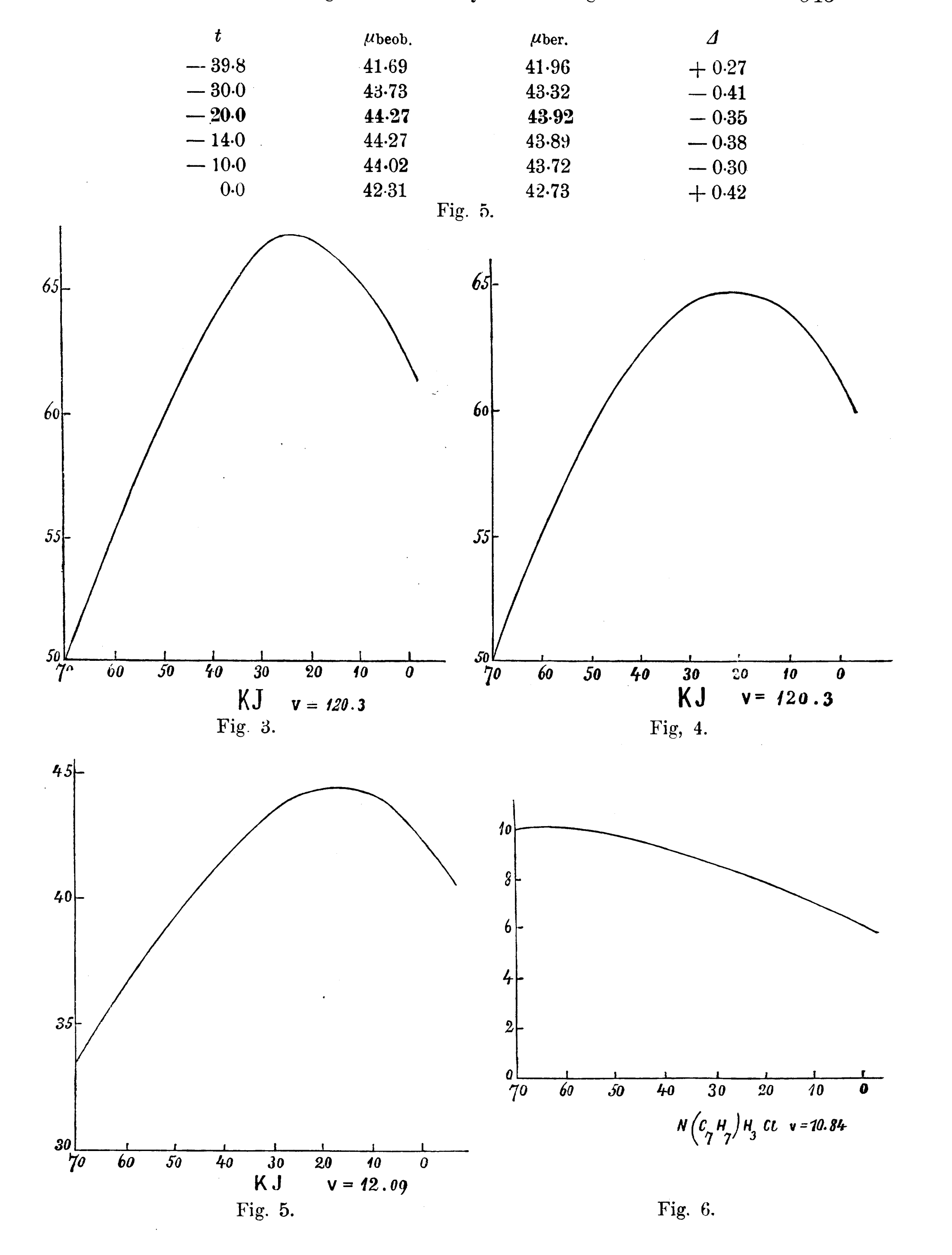
t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
— 65·0	52·37	52·50	+ 0·03
— 60·0	54·62	55·09	+ 0·47
— 50·0	59·28	58·82	— 0·46
— 40·0	62·22	62·28	+ 0·06
— 30·0	64·10	63·99	— 0·11
— 20·0	**64·63**	**64·43**	— 0·20
— 15·0	64·37	64·18	— 0·19
— 10·0	63·74	63·62	— 0·12
— 5·0	63·11	62·27	+ 0·16
0·0	61·34	61·54	+ 0·20

Fig. 4.

2. Kaliumjodid, *KJ*.

0·9968 g KJ in 104·79 g SO_2; $v = 12{\cdot}09$.

t	$\mu_{beob.}$	$\mu_{ber.}$	Δ
— 64·5	35·24	35·16	— 0·08
— 58·8	36·53	37·16	+ 0·63
— 48·6	39·83	40·09	+ 0·26



t	μbeob.	μber.	Δ
— 39·8	41·69	41·96	+ 0·27
— 30·0	43·73	43·32	— 0·41
— 20·0	**44·27**	**43·92**	— 0·35
— 14·0	44·27	43·89	— 0·38
— 10·0	44·02	43·72	— 0·30
0·0	42·31	42·73	+ 0·42

Fig. 5.

Fig. 3.

Fig, 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

3. Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

0·6520 g $N(C_7H_7)H_3Cl$ in 70·64 g SO_2; $v = 10·84$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 70·2	10·17	10·218	+ 0·048
— 60·0	10·15	10·027	— 0·123
— 50·0	9·788	9·701	— 0·087
— 40·0	9·298	9·238	— 0·060
— 30·0	8·616	8·638	+ 0·022
— 20·0	7·870	7·900	+ 0·030
— 10·0	7·071	7·025	— 0·046
0·0	6·084	6·013	— 0·071

Fig. 6.

4. Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$.

0·2996 g $S(CH_3)_3J$ in 71·05 g SO_2; $v = 33·71$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 73·8	52·76	51·88	— 0·88
— 70·0	55·52	54·93	— 0·59
— 60·0	61·45	62·31	+ 0·86
— 50·0	68·63	68·73	+ 0·10
— 40·0	74·27	74·16	— 0·11
— 29·0	79·32	79·02	— 0·30
— 20·0	82·26	82·13	— 0·13
— 15·0	84·07	83·51	— 0·56
— 10·0	84·92	84·66	— 0·26
— 5·0	85·17	85·55	+ 0·38
0·0	85·70	86·21	+ 0·51
5·0	85·80	86·62	+ 0·82
10·0	85·51	86·79	+ 1·28

Fig. 7.

5. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0·03750 g NH_4CNS in 71·61 g SO_2; $v = 101·4$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 74·0	40·46	40·46	± 0·00
— 68·0	41·54	41·63	+ 0·09
— 60·1	42·70	42·75	+ 0·05
— 48·0	43·83	43·53	— 0·30
— 39·0	43·40	43·39	— 0·01
— 26·0	42·20	42·08	— 0·12
— 20·0	40·70	41·04	+ 0·34
— 11·0	39·10	38·96	— 0·14
0·0	35·71	35·58	— 0·13

Fig. 8.

6. Ammoniumrhodanid, NH_4CNS.

0·3759 g NH_4CNS in 71·61 g SO_2; $v = 10·12$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 72·0	7·183	7·157	— 0·026
— 60·0	8·009	8·006	— 0·003

t	μ beob.	μ ber.	$\varDelta$
— 55·0	8·287	8·272	— 0·015
— 49·5	8·472	8·502	+ 0·030
— 41·2	8·608	8·732	+ 0·124
— 33·1	8·806	8·814	+ 0·008
— 23·9	8·644	8·745	+ 0·101
— 10·0	8·370	8·302	— 0·068
0·0	—	7·733	—

Fig. 9.

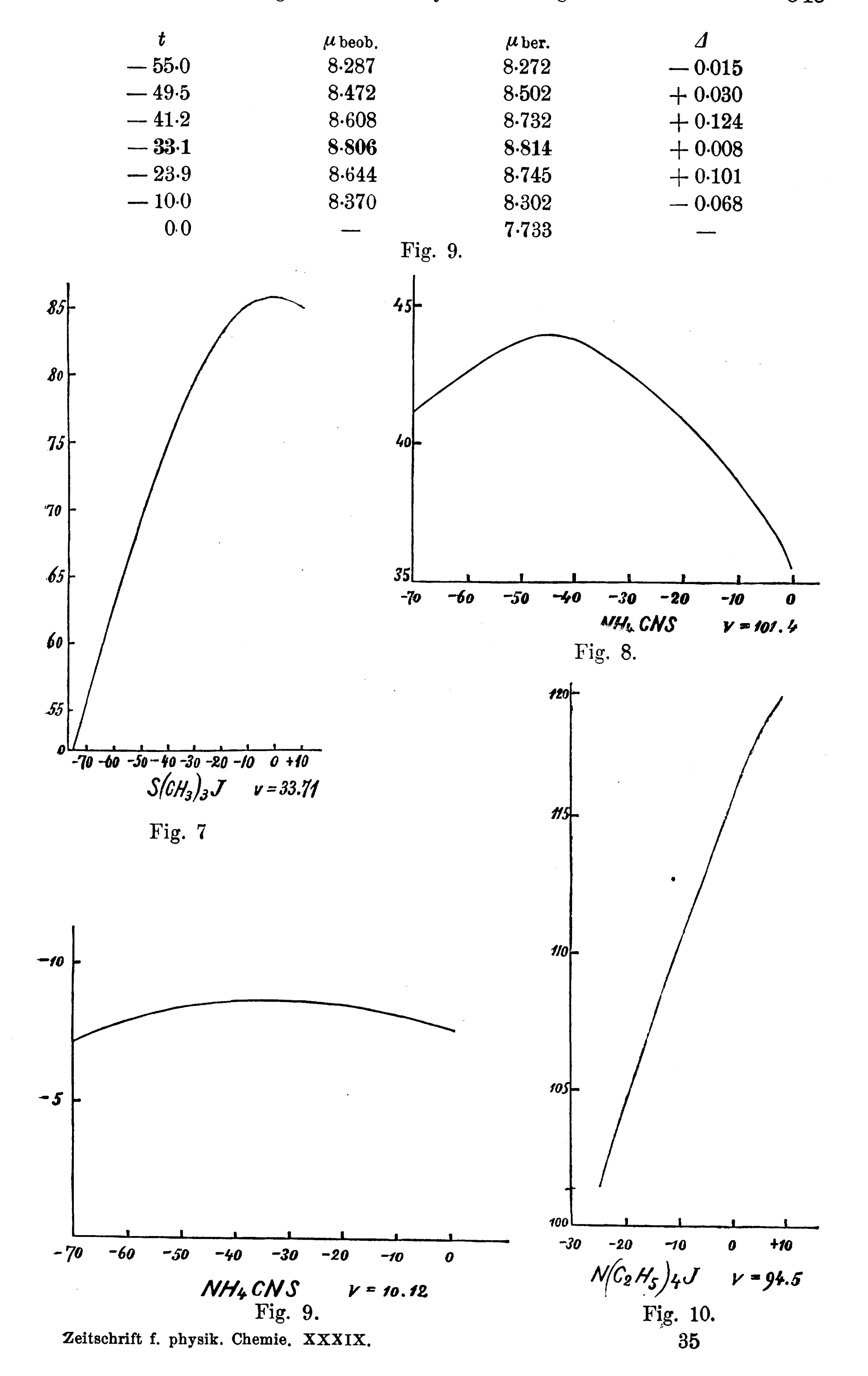


Fig. 7

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

7. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

0·1349 g $N(C_2H_5)_4J$ in 71·19 g SO_2; $v = 94·56$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 24·0	101·5	101·1	— 0·4
— 18·0	105·2	105·4	+ 0·2
— 12·5	108·7	108·9	+ 0·2
— 5·0	112·6	113·1	+ 0·5
0·0	115·8	115·5	— 0·3
+ 7·0	118·5	118·3	— 0·2

Fig. 10.

8. Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$.

0·0571 g $N(CH_3)_4Cl$ in 69·89 g SO_2; $v = 109·6$.

t	μ beob.	μ ber.	Δ
— 24·0	93·30	92·75	— 0·55
— 18·0	95·23	95·44	+ 0·21
— 10·5	97·72	97·95	+ 0·23
— 4·5	99·13	99·25	+ 0·12
0·0	100·1	99·83	— 0·27
+ 7·0	100·3	100·05	— 0·25

Fig. 11.

Gehen wir nunmehr an die Diskussion der gewonnenen Werte.

Die Betrachtung der oben mitgeteilten Zahlen und Kurven lehrt 1., dass die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen bei der Erniedrigung der Temperatur wächst; in einem von der Natur des gelösten Stoffes und von seiner Konzentration abhängigen Punkt erreicht sie den höchsten Wert, um nachher — bei weiterer Abkühlung — wieder zu fallen. 2. Die gezeichneten Kurven tragen eine parabolische Form zur Schau, und in der That lässt sich die parabolische Gleichung zweiten Grades $y = A + Bx + Cx^2$ ziemlich gut mit den gefundenen Zahlen in Einklang bringen: es lassen sich die Konstanten A, B, C so wählen, dass die mit Hilfe der obigen Gleichung berechneten x-Werte sich nicht wesentlich von den ermittelten Werten der molekularen Leitfähigkeit unterscheiden (vergl. die Kolonnen, für $\mu_{\text{beob.}}$ und $\mu_{\text{ber.}}$ in den bez. Tabellen).

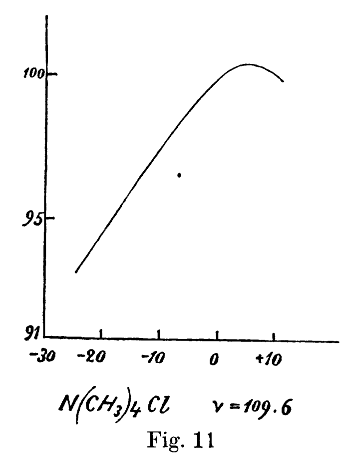


Fig. 11

In unserer Beziehungsweise lautet die obige Formel:

$$\mu = \mu_0 + At + Bt^2.$$

Darin bezeichnet μ die molekulare Leitfähigkeit der Lösung bei einer

beliebigen Temperatur t; μ_0 die Leitfähigkeit derselben bei 0°; A ist der Temperaturkoëffizient in der Nähe von 0°; B drückt die Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten von der Temperatur aus. Bei derjenigen Temperatur, bei welcher μ den maximalen Wert besitzt, muss nach den Regeln der Differentialrechnung:

$$\frac{d\mu}{dt} = A + 2Bt = 0$$

sein. Daraus lässt sich die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit — $t_{\text{max.}}$ — berechnen:

$$t_{\text{max.}} = -\frac{A}{2B}.$$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Konstanten und der $t_{\text{max.}}$-Werte für die untersuchten Lösungen.

Formel	v	μ_0	A	B	$t_{\text{max.}}$ ber.	$t_{\text{max.}}$ beob.
KJ	120·3	61·54	— 0·2709	— 0·006306	— 21·48	— 20°
	12·09	42·73	— 0·1388	— 0·003971	— 17·47	— 13 bis — 20°
$N(C_7H_7)H_3Cl$	10·84	6·013	— 0·1081	— 0·0006873	— 78·65	$>$ — 70°
$S(CH_3)_3J$	33·71	86·21	+ 0·1070	— 0·004854	+ 11·03	$>$ + 5°
NH_4CNS	101·4	35·58	— 0·3498	— 0·003837	— 45·59	$>$ — 39° $<$ — 48°
	10·12	7·733	— 0·0673	— 0·001047	— 35·26	— 43°
$N(C_3H_5)_4J$	94·56	115·5	+ 0·4450	— 0·006500	+ 34·23	$>$ + 7°
$N(CH_3)_4Cl$	109·6	99·83	+ 0·091	— 0·008500	+ 5·35	$>$ 0° $<$ + 7°

Aus dem Vergleich der obigen Zahlenwerte und des Verlaufes verschiedener Kurven kann man des weiteren folgende Regelmässigkeiten ableiten:

3. Die Temperatur des maximalen Leitvermögens liegt im allgemeinen um so höher, je grösser die Leitfähigkeit selbst (μ_0) ist.

4. Die Konstante B ist immer negativ, d. h. der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur ab; dieses äussert sich auch darin, dass alle Kurven konvex nach oben verlaufen; die Kurven verlaufen steiler bei Lösungen mit grosser Leitfähigkeit als bei solchen von geringer; desgleichen verlaufen sie auch steiler bei verdünnter als bei konzentrierter Lösung eines und desselben Stoffes.

Beim Vergleich der Temperaturkoëffizienten von wässerigen Elektrolyten mit den soeben im flüssigen Schwefeldioxyd erhaltenen erkennen wir folgendes:

1. Während bei verdünnten wässerigen Salzlösungen allgemein der Temperaturkoëffizient in mittlerer Temperatur (um + 18°) 0·020—0·023 beträgt[1]) und positiv ist, besitzen die Lösungen von Neutralsalzen in Schwefeldioxyd einen von Fall zu Fall verschiedenen Temperatur-

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen S. 118.

koëffizienten, der in der Nähe von 0° meist negativ ist und zwischen + 0·445 bis — 0·35 variiert.

2. Hierbei haben die am schwächsten leitenden (am wenigsten dissociierten) Salze negative, die am besten leitenden Elektrolyte aber positive Koëffizienten (vergl. den Verlauf der Kurven).

3. Während bei wässerigen Salzlösungen die Temperaturkoëffizienten der am stärksten dissociierten (gut leitenden) Elektrolyte im allgemeinen um so kleiner sind, je grösser das molekulare Leitvermögen ist (Kohlrausch)[1], ist in Schwefeldioxyd das umgekehrte der Fall, indem z. B. das Salz $N(C_2H_5)_4J$ die höchste Leitfähigkeit und den höchsten positiven Temperaturkoëffizienten besitzt.

4. Hinsichtlich der Abhängigkeit der Temperaturkoëffizienten von der Konzentration gilt der Satz, dass bei Steigerung der Konzentration der Temperaturkoëffizient abnimmt (vergl. Fig. 4 mit 5 und Fig. 8 mit 9), — dieses Ergebnis stimmt mit dem Verhalten der wässerigen Salzlösungen[2]) überein.

5. Was die Veränderung der absoluten Werte der Temperaturkoëffizienten mit steigender Temperatur betrifft, so nehmen sie zu bei schlecht leitenden Elektrolyten und nehmen ab bei den guten Leitern, — in wässerigen Lösungen[3]) nehmen die Temperaturkoëffizienten mit steigender Temperatur bei den Salzen zu, bei den Säuren ab.

Aus dem Dargelegten ist zu erkennen, dass die Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd auch in Bezug auf den Temperaturkoëffizienten ein eigenartiges Verhalten besitzen; man kann sagen, dass dasjenige, was in wässerigen Lösungen zu den Ausnahmen gehört, hier die Regel bildet. Zurückkommend auf das oben über die Ursachen der negativen Temperaturkoëffizienten Gesagte, müssen wir konstatieren, dass die meisten der oben geschilderten Neutralsalze — in Schwefligsäurelösung — bei ihrer Dissociation in Ionen Wärme entwickeln müssen (also negative Dissociationswärme haben), da sie bei steigender Temperatur in ihrer Dissociation zurückgehen (d. h. eine abnehmende Leitfähigkeit haben), ein Schluss, der nur unter der Annahme gilt, dass die Reibung hierbei nicht zunimmt, was ebenfalls die Abnahme der Leitfähigkeit bewirken würde, jedoch vorderhand als unwahrscheinlich betrachtet werden muss. Von einer Berechnung dieser Dissociationswärmen[4]) muss

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 101 (1889); **9**, 339 (1892).

[2]) Kohlrausch-Holborn, loc. cit.

[3]) Arrhenius, loc. cit.

[4]) Vergl. auch Jahn, Diese Zeitschr. **16**, 89 (1895), Rudolphi, Diese Zeitschr. **17**, 284 (1895); Euler, Diese Zeitschr. **21**, 268 (1896).



jedoch abgesehen werden, da hierzu die Neutralisationswärmen der Säuren und Basen in Schwefeldioxyd und der Dissociationsgrad derselben bekannt sein, bezw. erst ermittelt werden müssen.

Schliesslich sei noch folgendes betont: während in wässerigen Lösungen die (binären) Neutralsalze, praktisch gesprochen, denselben Temperaturkoëffizienten haben und bei mittleren Temperaturen und Verdünnungen ($v = 32$, resp. 1024) direkt vergleichbar sind, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, ihre Leitfähigkeiten bei maximaler Verdünnung (μ_∞) nach der gleichen Formel zu berechnen[1]), ist in Schwefligsäurelösungen diese Möglichkeit ausgeschlossen; gleichzeitig ist es unmöglich, für die verschiedenen Salze bei denselben mittleren Temperaturen direkt vergleichbare Werte für den Grad der Dissociation zu ermitteln, da derselbe von Elektrolyt zu Elektrolyt und von Temperatur zu Temperatur verschieden ist, indem ja jedes Salz seinen eigenen Temperaturkoëffizienten und seine eigene Maximaltemperatur besitzt.

B. Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen, bezw. bei der kritischen Temperatur.

Ermittelungen der Leitfähigkeit bis hinauf zur kritischen Temperatur und oberhalb derselben sind bisher in durchaus ungenügender Weise angestellt worden: im ganzen haben wir nur drei Angaben in der Litteratur auffinden können, wobei denselben ungeeignete Versuchsobjekte oder nicht einwandsfreie Versuchsanordnung zu Grunde liegen. Maltby[2]) hat das Salzsäuregas (HCl) in Äther bei der kritischen Erscheinung untersucht und fand, dass auch bei der kritischen Temperatur die Lösung noch elektrisch leitend ist; da diese Messungen nur orientierenden Charakter haben sollten, so wurden weder besondere Massregeln getroffen, um die beiden Stoffe rein und wasserfrei herzustellen, noch wurde die Leitfähigkeit quantitativ ermittelt; — aus den qualitativen Daten ist zu ersehen, dass die Substanzen während des Versuches eine chemische Veränderung erlitten haben müssen. Bartoli[3]) hat keine Lösungen, sondern einige freie Lösungsmittel auf ihre elektrische Leitfähigkeit bei der kritischen Temperatur studiert; während Benzol bei allen Temperaturen ein Nichtleiter war, besassen Methylalkohol und Schwefeldioxyd geringe Leitfähigkeit, welche sie aber oberhalb der kritischen Temperatur vollkommen einbüssten. Die dritte

---

[1]) Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 198 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **18**, 152 (1895).
[3]) Gazz. chim. Ital. **25**, I, 205 (1895).

Angabe rührt von Franklin und Kraus[1]) her, welche auf Grund der Leitfähigkeit des Schwefels im flüssigen Ammoniak den allgemeinen Schluss ableiten, dass Lösungen in NH_3 die Eigenschaft der Stromleitung auch oberhalb der kritischen Temperatur beibehalten. Es will uns jedoch scheinen, dass solch ein Schluss nicht berechtigt ist, da nur ein einziges Objekt gemessen wurde, welches zudem noch mit dem Lösungsmittel reagierte; aus den von Franklin und Kraus gefundenen Zahlen, bezw. Kurven, möchten wir gerade das umgekehrte behaupten: sämtliche Kurvenäste für die sechs Substanzen, die in Ammoniak noch oberhalb der Maximaltemperatur untersucht wurden (d. h. oberhalb $+12^0$ und unterhalb der kritischen Temperatur $+130^0$), laufen bei ihrer Verlängerung bis zur Abscissenaxe mit genügender Schärfe im kritischen Punkte zusammen und weisen für μ den Wert $= 0$ auf. — Aus den citierten Arbeiten dürfte klar sein, dass bisher noch keine Daten an einwandsfreien Elektrolyten vorliegen, welche die Frage bestimmt beantworten könnten: existiert in Lösungen auch bei der kritischen Temperatur eine elektrolytische Dissociation[2])?

Hinsichtlich der Versuchsanordnung möchten wir noch einen Hinweis machen; durch die Untersuchungen von Fürst Galitzin und Wilip[3]) ist das eigentümliche Phänomen nachgewiesen worden, dass bei und selbst mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur die Substanzen in verschiedenen Schichten Dichtenunterschiede von 14 % bis zu 35 % haben können, was darauf zurückzuführen ist, dass infolge von Siedeverzügen auch oberhalb des kritischen Punktes die flüssige Phase bestehen kann; — bei guter Durchrührung der Schichten verschwinden die Unterschiede, und das Rohr ist nunmehr mit einer homogenen Substanz gefüllt. Wenn wir diese Thatsachen auch auf die obigen Messungen übertragen, so werden wir sagen müssen, dass das beobachtete Verschwinden des Meniskus der auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersuchten Lösungen und Flüssigkeiten durchaus nicht die Möglichkeit ausschliesst, dass in den unteren Teilen der Widerstandsgefässe, d. h. um die Elektroden herum, die flüssige Phase bestanden hat, — das Auftreten einer geringen Leitfähigkeit in den angeführten Fällen (bei Maltby, Franklin-Kraus) würde alsdann selbstverständlich sein; diese Erklärung erscheint uns um so berechtigter zu sein, als thatsächlich seitens der genannten Forscher keine Schritte gethan wurden, um

[1]) Americ. Chem. Journ. **24**, 89 (1900).

[2]) Nachträglich ist uns eine kurze Mitteilung von Hagenbach (Physikalische Zeitschrift **1**, 481) zu Gesicht gekommen, in welcher die obige Frage bejaht wird.

[3]) Bullet. Acad. St. Pétersb. (5) **11**, 117 (1899).

die Möglichkeit einer Schichtenbildung zu verhindern oder eine Durchrührung des Rohrinhalts und eine Beseitigung des Siedeverzugs zu erwirken.

Zusammenfassend müssen wir bemerken, dass die bisherigen Versuche zur Ermittelung der etwaigen elektrischen Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten bei der kritischen Temperatur weder in Bezug auf die gewählten Objekte, noch in Bezug auf die angewandten Methoden einwandsfrei gewesen sind, wodurch das ganze Problem nach wie vor offen ist.

Doch auch von anderen Gesichtspunkten aus ist die Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit bei den kritischen Zuständen von besonderem Interesse, weil die bestimmt lautenden Resultate solcher Untersuchungen als ein wichtiger Beitrag zur Lösung der fundamentalen Frage dienen konnten, ob die Leitfähigkeitsphänomene ausschliesslich an den flüssigen Zustand gebunden sind oder auch in Gasform fortbestehen können. Bekanntlich ist an Gasen elektrische Leitfähigkeit nur bei ausserordentlich geringen Drucken beobachtet worden, und es ist noch eine offene Frage, ob dieselbe ebenso wie bei flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) Leitern elektrolytischer Natur ist.

Bei den kritischen Zuständen, bezw. oberhalb der kritischen Temperatur werden ja die Flüssigkeiten mit den Gasen identisch. Da das flüssige Schwefeldioxyd eine verhältnismässig niedrige kritische Temperatur hat (im Mittel aus den vorhandenen Angaben ist $\vartheta = +157^0$), wobei sein kritischer Druck ebenfalls einen Betrag aufweist, der für die Widerstandsfähigkeit der Messgefässe noch nicht allzu gefährlich ist ($\pi = 79$ Atm.); da das Schwefeldioxyd für zahlreiche Salze ein gutes Lösungsmittel darbietet; da vorläufige Versuche ergaben, dass es möglich ist, solche Stoffe (Salze) auszuwählen, die selbst oberhalb der kritischen Temperatur in dem gasförmigen Schwefeldioxyd gelöst bleiben; da die oben mitgeteilten Messergebnisse die elektrolytische Dissociation dieser Salze von dem Erstarrungspunkte des Schwefeldioxyds an bis oberhalb seiner normalen Siedetemperatur erwiesen hatten, — so dürfte das Schwefeldioxyd ein Solvens und Ionisierungsmittel sein, das allen bisher angewandten überlegen und überaus geeignet ist, die aufgeworfenen Fragen präzis zu beantworten. — Es sei schon hier gesagt, dass die unten mitzuteilenden Versuche die Frage nach der Leitfähigkeit der Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur dahin entschieden haben, dass diese Grösse, wie die Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und andere für den flüssigen Zustand charakteristischen Eigenschaften, beim kritischen Punkt praktisch gleich Null wird.

Versuchsanordnung. Die Versuche wurden in Röhrchen von der in Fig. 12 in natürlicher Grösse abgebildeten Gestalt angestellt. Die Röhrchen wurden mit der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann mit flüssigem Schwefeldioxyd annähernd zu $^1/_3$ gefüllt und sorgfältig zugeschmolzen. Die eingeschmolzenen Platindrähte tauchen in Quecksilbernäpfchen, welche mit dem Rheostat und der Messbrücke in leitende Verbindung gebracht waren. Als Bad diente ein mit Vaselinöl gefülltes Becherglas, welches langsam erwärmt wurde; ein von der Turbine bewegtes Rührwerk bewerkstelligte den Temperaturausgleich. Von Zeit zu Zeit wurde an dem Thermometer die Temperatur des Ölbades abgelesen und die zugehörige Leitfähigkeit an der Brücke abgemessen. Nachdem die kritische Temperatur erreicht war, wurde die Flamme unter dem Ölbad abgedreht und die Leitfähigkeiten nochmals bei der Abkühlung gemessen. Ausserdem wurde das Röhrchen in umgekehrter Stellung auf die Leitfähigkeit der Gasphase untersucht.

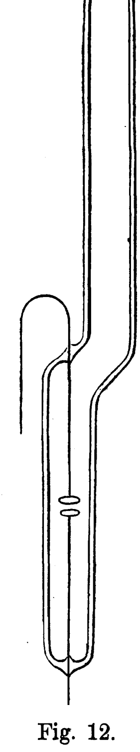


Fig. 12.

In der Auswahl des Materials war man dadurch beschränkt, dass sich manche Salze beim Erwärmen ausschieden (z.B. KJ, RbJ, NaJ), andere wiederum (NH_4J, NH_4CNS) sich zersetzten. Auch genügte die Widerstandsfähigkeit der Röhrchen nicht immer den Druckanforderungen.

In den mitgeteilten Tabellen bezeichnet: t die Temperatur des Bades, W den eingeschalteten Widerstand, a den Brückenabstand in cm, l die spezifische Leitfähigkeit der Lösung. Wo die Konzentration der Lösung bekannt war, wurde ausserdem μ, die molekulare Leitfähigkeit, berechnet.

Chlorwasserstoff.

Bei -10^0 gesättigte Lösung von HCl in SO_2.

t	W	a	$l\,10^5$
25	2000	3·7	3·9
55	2000	2·4	2·6
75	2000	1·9	2·0
95	2000	1·2	1·2
115	2000	0·7	0·7
135	2000	0·3	0·3
145	4000	0·6	0·3
150	4000	0·4	0·2

t	W	a	$l.10^5$
155	4000	0·2	0·1
158 (Kr. Temp.)	4000	0·0	0·0
145	4000	0·3	0·1
135	4000	0·4	0·2
115	2000	0·4	0·4
95	2000	1·0	1·0
75	2000	1·5	1·5
20	2000	2·9	3·1

HCl

Fig. 13.

Chinolin

Fig. 14.

Chinolin, C_9H_7N.

t	W	a	$l.10^5$
20	1000	20·8	54·4
55	1000	13·5	32·2
75	1000	8·6	19·5
95	1000	8·9	20·3
115	1000	7·8	17·6
135	1000	5·5	12·0
145	1000	4·3	9·3
150	1000	3·6	7·7
155	1000	3·2	6·8
160	1000	3·3	7·0
165	1000	1·6	3·3
170	1000	0·9	1·9
175 (Krit. Temp.)	2000	0·9	0·8
180		Explosion	

Triamylammoniumjodid, $N(C_5H_{11})_3HJ$.

0·007 g $N(C_5H_{11})_3HJ$ in 1 ccm SO_2. $v = 50·7$.

t	W	a	$l.10^5$	μ
50	1000	23·5	63·5	3·21
60	1000	20·3	52·7	2·67
80	1000	15·4	37·7	1·91

t	W	a	$l \,.\, 10^5$	μ
100	1000	10.6	24·7	1·25
120	1000	6·4	14·1	0·71
140	1000	3·2	6·8	0·34
150	1000	1·9	3·7	0·19
155	2000	3·0	3·1	0·16
160 (Krit. Temp.)	4000	0·5	0·2	0·01
150	1000	1·3	2·7	0·14
80	1000	15·5	37·9	1·93
60	1000	20·2	52·3	2·65
50	1000	23·8	64·6	3·27
15	1000	29·7	87·3	4·32

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$.

0·013 g $N(C_7H_7)H_3Cl$ in 1 ccm SO_2. $v = 11·0$.

t	W	a	$l \,.\, 10^5$	μ
15	1000	18·2	45·9	5·05
40	1000	13·4	31·6	3·48
60	1000	9·5	21·7	2·39
80	1000	6·7	14·7	1·62
100	1000	4·2	7·9	0·87
120	1000	2·4	5·2	0·57
140	1000	1·2	2·5	0·27
150	2000	1·4	1·4	0·17
155	2000	1·3	1·2	0·14
{ 157 (Krit. Temp.)	2000	0·9	0·8	0·1 }
{ 160	4000	1·1	0·6	0·06 }
150	4000	0·6	0·2	0·02
140	2000	1·3	1·2	0·13
130	2000	2·1	2·1	0·23
100	2000	6·5	7·0	0·77
80	1000	5·6	12·2	1·34
60	1000	7·8	17·6	1·94

Anmerkung. Die Thatsache, dass die μ-Werte beim Abkühlen des Versuchsobjekts, unterhalb der kritischen Temperatur, noch weiter sinken, statt wiederum anzusteigen, lässt sich durch thermische Ungleichheiten deuten.

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$.

0·006 g $S(CH_3)_3J$ in 1 ccm SO_2. $v = 34·0$.

t	W	a	$l \,.\, 10^5$	μ
15	100	9·9	228·0	77·5
40	100	9·2	209·0	71·1
60	100	8·2	184·0	62·6
80	100	6·5	143·0	48·6
100	100	4·0	86·9	29·6
120	400	1·5	7·9	2·7
130	1000	1·0	2·1	0·7
140	2000	0·7	0·6	0·2
> 140		Explosion.		

Die in den Tabellen niedergelegten Daten sind zur Veranschaulichung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur graphisch dargestellt worden (auf der Abscissenaxe die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Leitfähigkeiten, vergl. Fig. 13—17).

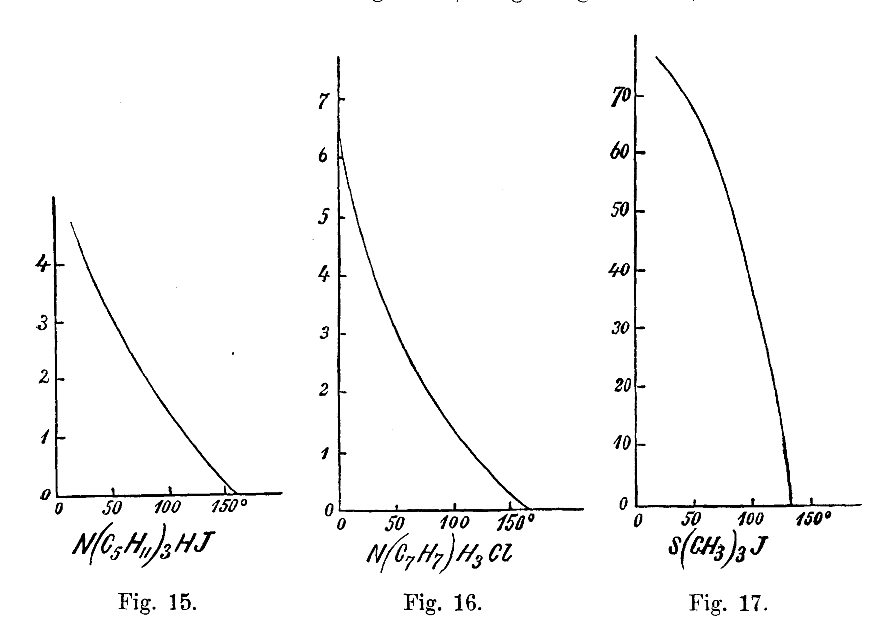


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

Aus einer Betrachtung der Kurven ergiebt sich, dass die Leitfähigkeit bei der Zunahme der Temperatur annähernd geradlinig fällt; die Kurve schneidet die Abscissenaxe im kritischen Punkt. Die Kurven haben hier einen anderen Verlauf, als für die niederen Temperaturen; die Abweichung von der Parabelgestalt lässt sich einerseits durch die thermische Nachwirkung, andererseits aber auch dadurch erklären, dass hier ein neuer Parameter, nämlich der Druck, auftritt, welcher sowohl die Konzentration, als auch den Dissociationsgrad beeinflussen kann.

Es ergiebt sich, dass bei oder oberhalb der kritischen Temperatur die geprüften Stoffe (Elektrolyte) praktisch zu Nichtleitern werden. Dass das Abnehmen und schliessliches Verschwinden der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Fall nicht auf eine etwaige Zersetzung des Elektrolyten — z. B. chemische Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel oder eine thermolytische Dissociation — zurückgeführt werden kann, zeigen die Umkehrungen der Versuche, wobei, bei rückläufiger Abkühlung der Substanzen, die vorher beobachteten Werte für das Leitvermögen wieder erscheinen. Hiermit soll nicht

behauptet werden, dass jegliche Spur von Zersetzung trotz der hohen Temperatur vermieden sei, — ein Durchmustern der Tabellen zeigt, dass bei einzelnen Substanzen eine — freilich nur geringfügige — Zersetzung eingetreten sein mag, indem bei der Umkehrung der Versuche etwas kleinere Werte für die Leitfähigkeit beobachtet wurden, als ursprünglich vor dem Erwärmen oder bei langsamem Erhöhen der Temperatur notiert worden war. Auffallend ist die Fähigkeit des Chinolins, in Schwefeldioxyd einen Elektrolyten zu liefern[1]; da Chinolin als tertiäre Base an sich keine Ionen liefern kann, so ist in diesem Fall eine vorherige Salzbildung anzunehmen; es kann als wahrscheinlichste Annahme gelten, dass folgende Reaktion Platz greift:

$$C_9H_7\overset{\text{III}}{N} + \overset{\text{IV}}{S}O_2 = C_9H_7\overset{\text{V}}{N} = \overset{\text{VI}}{S}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O};$$

dieses Salz könnte sich nach folgendem Schema ionisieren:

$$C_9H_7N{=}SO_2 = C_9H_7\overset{\text{V}}{N}^{\cdot\cdot} + \overset{\text{VI}}{S}O_2''.$$

Da die Bildung des Elektrolyten beim Lösen des Chinolins in flüssigem Schwefeldioxyd sofort und selbst bei Temperaturen weit unter 0° stattfindet, so dürfte die Annahme einer Einwirkung des SO_2 auf Chinolin unter Platzwechsel eines Wasserstoffatoms oder unter Verkettung mit einem Kohlenstoffatom ohne weiteres ausgeschlossen sein.

Analog dem Chinolin verhalten sich auch andere tertiäre Basen, z. B. Pyridin, α-Pikolin.

Zur Illustration des Gesagten seien die Messungsergebnisse hierhergesetzt ($t = 0^0$).

Chinolin, C_9H_7N. MG = 129·1.

v	21·4	109	376
μ	0·69	1·34	2·62

Pyridin, C_5H_5N. MG = 79·09.

v	3·16	9·66	55·3
μ	0·50	0·82	1·63

α-Pikolin, $C_5H_5N(CH_3)$. MG = 93·11.

v	6·81	16·22	48·7
μ	1·40	2·74	4·54

Für sämtliche tertiäre Stickstoffbasen $R{\equiv}N$ müssen wir daher die Möglichkeit der Bildung des positiven Ions $R{\equiv}N^{\cdot\cdot}$ zulassen.

In gleicher Weise verhalten sich auch tertiäre Basen anderer Elemente, z. B. das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, welches für $v = 97.7$

[1] Vergl. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 376 (1900).

die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 0{\cdot}70$ ergab und beim Zusatz von Methyljodid CH_3J ein Ansteigen auf $\mu = 10{\cdot}24$ zeigte (Bildung von Triphenylmethylphosphoniumjodid!).

Es sei angefügt, dass auch im flüssigen Ammoniak abnorme Elektrolyte existieren, bezw. sich bilden können; so z. B. liefern nach Franklin und Kraus[1]) Nitrokohlenwasserstoffe (Nitromethan, Trinitrotoluol u. a.), Sulfosäureamide (Benzolsulfamid, Methoxybenzolsulfamide) sehr gute Leiter. Auch hier möchten wir annehmen, dass Salze entstehen, etwa:

$$CH_3NO_2 + NH_3 = CH_2 : N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O(NH_4) \end{matrix}, \text{ resp.}$$

$$C_6H_5SO_2NH_2 + NH_3 = C_6H_5 : S \begin{matrix} \diagup O \\ - O(NH_4) \\ \diagdown NH \end{matrix} \text{ u. s. w.}$$

Zum Schluss sei noch die folgende Bemerkung hier ausgesprochen: die Thatsache, dass bei der kritischen Temperatur $\mu = 0$ wird, verlangt ihrerseits einen negativen Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, bezw. ein Maximum der letzteren, falls bei niedrigen Temperaturen ein positiver Temperaturkoëffizient existiert.

Im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten, namentlich hinsichtlich der Herstellung verdünnter Lösungen von genauem Salzgehalt und beim Einbringen der kleinen Flüssigkeitsmengen ohne Konzentrationsänderung und Verlust in die Widerstandsgefässe, sowie beim Verschmelzen der letzteren, wobei stets das flüchtige Lösungsmittel teilweise verdampft, können die von uns erhaltenen Zahlen für die spezifischen und molekularen Leitfähigkeiten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben; ihren Zweck jedoch erfüllen sie vollkommen, indem sie ein deutliches Bild von dem Verhalten der gelösten Elektrolyte bei den kritischen Zuständen darbieten, d. h. den Beweis erbringen, dass die elektrolytische Dissociation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft ist. Wenn man ohne jede vorgefasste Meinung das Problem betrachtet, so wird man doch zugeben, dass dieses Resultat unerwartet erscheint: es ist ja unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur derselbe Elektrolyt in demselben Ionisierungsmittel gelöst, es hat sich nur die Konzentration der Lösung auf die Hälfte oder auf ein Drittel vermindert, da das Volum bei der kritischen Temperatur um das Doppelte oder Dreifache gestiegen ist, trotzdem tritt ein Verlust der Leitfähigkeit, ein Verlust der elektrolytischen Dissociation ein. Es muss also der flüssige

[1]) Americ. Chem. Journ. **23**, 291 ff. (1900).

Zustand als solcher alle diejenigen Faktoren besitzen, welche den gasförmigen Molekeln abgehen und die notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Ionenspaltung bilden. Es entsteht nun von selbst die Frage: Welches sind diese Faktoren?

A. Die erste Beantwortung dieser Frage versuchten Thomson[1]) und Nernst[2]) zu geben; unabhängig voneinander gingen sie von der Vorstellung aus, dass elektrostatische Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine hervorragende Rolle bei der elektrolytischen Dissociation spielen, und dass „je grösser die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissociation gelöster Stoffe sein". Durch Experimente an den damals bekannten ionisierenden Solvenzien konnte Nernst nachweisen, dass 1. ein deutlicher Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bestehe, und 2. dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil zweifellos noch andere massgebende Faktoren vorhanden sind. Die in der Folgezeit wiederholt angestellten Prüfungen haben ergeben, dass im allgemeinen die Thomson-Nernstsche Regel zutrifft[3]).

B. Die Zurückführung der dissociierenden Kraft des Mediums auf chemische Faktoren (Konstitution des Lösungsmittels, Natur der Elemente) ist zuerst von Ciamician[4]), dann von Cattaneo[5]), namentlich aber von Brühl[6]) mit praktischem Erfolg versucht worden; namentlich Brühl hat die Frage eingehend untersucht und dahin beantwortet, dass es vornehmlich disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwertiger Atome sind, die hier in Betracht kommen, so z. B. des Sauerstoffs im Wasser, des Stickstoffs im flüssigen Ammoniak und in den Cyanverbindungen u. s. w. Der Brühlsche Satz lautet: nur solche Medien können gute Dielektrika und Dissociatoren sein, in welchen

---

[1]) Phil. Mag. (5) **36**. 320 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 531 (1894); Theoret. Chemie (2. Aufl.) 365 (1898).

[3]) Euler, Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899); Jones, Diese Zeitschr. **31**, 114 (1899); Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 353; Lincoln, Journ. phys. Chemistry **3**, 493; Kahlenberg und Lincoln, Diese Zeitschr. **3**, 18 (1889).

[4]) Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890).

[5]) Rend. Accad. Lincei (5) **4**, II 63. 73 (1895).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2847. 2866 (1895); diese Zeitschr. **18**, 514 (1895); **27**, 319 (1898); **30**, 3 (1899).

disponible chemische Affinitäten vorkommen, — dieser Satz ist jedoch nicht ohne weiteres umkehrbar[1]).

C. Schon Obach[2]) hatte nachgewiesen, dass zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Verdampfungswärme eine augenscheinliche Proportionalität besteht; da nun nach Nernst Dielektrizitätskonstante und dissociierende Kraft parallel gehen, so muss auch zwischen der Verdampfungswärme und der dissociierenden Kraft eine Proportionalität bestehen: dieser Satz wurde erst unlängst von Brühl[3]) ausgesprochen und durch den Begriff der „Medialenergie" erweitert, d. h. derjenigen Energie der Lösungsmittel, durch welche die Aggregatsspaltung, dielektrische Scheidung, Tautomerisation und Ionisation bewirkt werden, wobei andererseits auch eine Korrelation besteht zwischen der „Medialenergie" und der Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifischen Wärme. An der Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials konnte Brühl zeigen, dass eine strenge Proportionalität zwischen diesen Grössen und der dissociierenden Kraft allerdings nicht vorhanden, aber eine Korrelation im grossen und ganzen unzweifelhaft ist.

D. Auf einen anderen Zusammenhang hatte (bereits 1897) Crompton[4]) hingewiesen, nämlich auf die Proportionalität zwischen dem Associationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissociierenden Kraft. Dieselbe Relation ist alsdann eingehender von Dutoit, Aston und Friderich[5]) behandelt worden, wobei sie noch den Viskositätskoëffizienten herangezogen haben; diese Forscher stellten die Thesen auf, dass 1. die Leitfähigkeit von Elektrolyten, die in einem nichtpolymerisierten Lösungsmittel gelöst sind, Null ist, 2. dass für denselben Elektrolyten die Werte von μ_∞ in verschiedenen Lösungsmitteln in direkter Funktion mit dem Grad der Polymerisation, in umgekehrter Funktion mit dem Viskositätskoëffizienten des Lösungsmittels stehen.

Die experimentelle Prüfung dieser Thesen von Dutoit-Aston-Friderich hat gezeigt, dass allerdings in den weitaus meisten Fällen polymerisierte Stoffe hohe Dielektrizitätskonstanten haben, andererseits

---

[1]) Vergl. auch Kahlenberg-Lincoln, Journ. phys. Chemistry **3**, 24. 484. 493 (1899); Euler, Diese Zeitschr. **28**, 624 (1899); Tolloczko, Diese Zeitschr. **30**, 709 (1899); Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 222 (1900).

[2]) Phil. Mag. (5) **32**, 113 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 319 (1898); **30**, 42 (1899).

[4]) Journ. Chem. Soc. **71**, 925 (1897).

[5]) Dutoit-Aston, Compt. rend. **125**, 240; Dutoit-Friderich, Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321 (1898).

auch in nichtpolymerisierten Lösungsmitteln elektrolytische Dissociation konstatiert werden kann, und 3., dass es auch polymerisierte Solvenzien ohne dissociierende Kraft giebt[1]).

E. Schon oben (S. 539) haben wir der Hypothesen in Kürze gedacht, welche eine Association des Lösungsmittels mit dem Elektrolyten, bezw. eine Association mit den Ionen als Grundbedingung oder als Begleiterscheinung der elektrolytischen Dissociation ansehen. Unter der plausiblen Annahme, dass derartige Associationen nur möglich sind, wenn ungesättigte Valenzen in Wirkung treten können, müssen wir zugeben, dass sowohl das Lösungsmittel (z. B. H_2O, NH_3 u. a.), als auch die Ionen ungesättigte oder Residualaffinitäten haben oder aber — beim Lösen erwerben. Da ähnliche Betrachtungen den Brühlschen Hypothesen zu Grunde liegen, so gehören die erwähnten Ansichten unter das Prinzip B.

In der nachstehenden Tabelle haben wir versucht, eine Zusammenstellung der häufigsten Lösungs- und dissociierenden Mittel zu liefern, wobei gleichzeitig die unter $A—D$ dargelegten physikaliscben Daten beigefügt worden sind, um dadurch ein anschauliches Bild von der bedingten Gültigkeit der diskutierten Prinzipien zu entwerfen. Es befindet sich: in der Kolumne I. der Name und die chemische Formel des Lösungsmittels, unter II. die Dielektrizitätskonstanten, meist für Temperaturen von 15—20° nach den Angaben von Drude, Thwing, Turner und Coolidge aufgeführt, — wo keine Daten vorlagen, sind annähernde Angaben, wie sie beim Vergleich mit analogen und gemessenen Stoffen wahrscheinlich erscheinen, beigefügt worden. Unter III. stehen die Associationsfaktoren, welche nach der Formel von Ramsay und Shields von diesen Forschern, sowie von Dutoit und Friderich ermittelt worden sind; die erwähnte Formel hat die Gestalt $\gamma v^{2/3} = \varkappa(\tau - d)$, worin γ die in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, $v = \frac{M}{s}$ = Volum der von einem Mol eingenommenen Flüssigkeit, $\varkappa$ = der Temperaturkoëffizient der Oberflächenenergie = 2·12 für alle monomolekularen Flüssigkeiten, τ die von der kritischen Temperatur abwärts gezählte Temperatur, und d = ca. 6; der Associationsfaktor ist nun diejenige Zahl, mit welcher $\varkappa$ multipliziert werden muss, um den Temperaturkoëffizienten auf den normalen Wert von 2·12 zu bringen, d. h. es kann angenommen werden, dass bei solchen Flüssigkeiten, die einen abnormen (niedrigeren) $\varkappa$-Wert haben,

[1]) Euler, Diese Zeitschr. 28, 627 (1899); Lincoln, Journ. phys. Chemistry 3, 485 (1899).



I. Name und Formel des Lösungsmittels	II. Dielektrizitätskonstante bei ca. 20°	III. Associationsfaktor bei ca. 20°	IV. Viskosität bei ca. 20°	V. Latente Verdampfungswärme[4]	VI. Oberflächenspannung bezw. gehobene Molekelzahl[5]
Wasser, H_2O	81·12[3]	3·7 R.-S.[8]	0·0089 D.-Fr.[9]	536·2	336
Ameisensäure, $HCOOH$	57·0 Dr.[6]	3·6 R.-S.[8]	0·0162[9]	103·7	64·3
Nitromethan, CH_3NO_2	56·4[7]	> 1·5[8]	—	127 ber.	42·5
Acetonitril, CH_3CN	ca. 40	1·6[8]	0·0037[9]	170·7[15]	52·8
Methylalkohol, CH_3OH	32·5[6]	3.4[8]	0·0055[9]	267	59·8
Propionitril, CH_3CH_2CN,	ca. 30	1·77[8]	0·0045[9]	112 Beckm[11] 135·30, 139 ber.	34·8
Äthylalkohol, CH_3CH_2OH	26·8[3]	2·7[8]	0·011[9]	205·1	38·5
Acetaldehyd, CH_3COH	21·1[6][7]	—	—	136·4	—
Aceton, CH_3COCH_3	20·7[6]	1·0[9]	0·0020[9]	125·3	33·6
Glycerin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$	16·5[6]; 56·2[7]	2·92[8], 1·8[9]	5·74[9]	158·4 Beckm.[11]	—
Äthylnitrat, $(C_2H_5ONO_2)$	19·6[6][7]	1·0[8]	—	82 ber.	23·5
NH_3	16·2[1]	1·0[2]	—	329 Fr.-Kr.[12]	2460[2]
SO_2	13·75[1]	1·0[2]	—	92·45 W.-C.[17]	521[2]
Pyridin, C_5H_5N	ca. 20	0·93[8]	—	101·4[13][15]	31·1
Piperidin, $C_5H_{10}NH$	> 20	1·06[8]	—	88·9[13][15]	24·4
Acetylchlorid, CH_3COCl	15·4[6], 25·3[7]	1·06[8]	—	—	—
Methyljodid, CH_3J	7·2[3]	ca. 1·0	—	46·1	18·5
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	5·8[6]	0·99[8]	0·00460[14]	105·8	20·2
Chloroform, $CHCl_3$	5·2[3][6]	1·0[8]	0·00568[14]	58·5	18·6
Äther, $(C_2H_5)_2O$	4·36[3][7]	1·0[8]	0·00242[14]	88·4	21·3
Benzol, C_6H_6	2·29[3]	1·0[8]	0·00654[14]	92·9	27·3
Toluol, $C_6H_5CH_3$	2·31[6]	1·0	0·077[14]	83·6	20·1
Anilin, $C_6H_5NH_2$	7·31[3]	1·05[8]	—	93·3 (113·9)[16]	25·5
Chinolin, C_9H_7N	8·9[3]	0.81[8]	—	—	17·2
Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	15·0[6]	1	—	—	
Benzonitril, C_6H_5CN	26·0[6]	1·02[8]	—	121 ber.	20·6
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	36·45[3][7]	1·0[8]	—	92[10]	17·3

[1]) Coolidge, Diese Zeitschr. **32**, 630 (1900); vergl. auch Goodwin-Thompson, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 338; Wied. Ann. **56**, 563 (1895).

[2]) Grunmach, Sitzungsber. der preuss. Akad. der Wiss. **38**, 839 (1900).

[3]) Turner, Diese Zeitschr. **35**, 385 (1900). [4]) Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen, S. 347 (1894); vergl. auch Brühl, Diese Zeitschr. **30**, 47 (1899).

[5]) Schiff, Wied. Beibl. **8**. 458; **9**, **559** (1895); vergl. auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 528; Volkmann, Wied. Ann. **56**, 483 ff. (1895).

[6]) Drude, Diese Zeitschr. **23**, 308 (1897).

[7]) Thwing, Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).

[8]) Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893); Journ. Chem. Soc. **63**, 1089 (1893); **65**, 168. [9]) Dutoit und Friderich, Bull. Soc. Chim. **19**, 321 (1898).

[10]) Biltz, Molekelgewichtsbestimmung, S. 132 (1898).

[11]) Beckmann, Diese Zeitschr. **18**, 511 (1895).

[12]) Franklin-Kraus, Amer. Chem. Journ. **21**, 12 (1899); dagegen 296·5 nach v. Strombeck, Diese Zeitschr. **8**, 568 (1891).

[13]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 132 (1897).

[14]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 284. [15]) Luginin, Compt. rend. **128**, 366 (1899). [16]) Marshall, Phil. Mag. (5) **43**, 27 (1897). [17]) Vergl. S. 568.

das Molekulargewicht M zu klein angenommen worden, bezw. eine Association der Molekeln vorhanden ist[1]). In der Rubrik IV. stehen die Daten über die Zähigkeit η bis 20^0, während die Rubrik V. die Zahlen für die latente Verdampfungswärme enthält; die mit „berechnet" bezeichneten Zahlen sind nach der Troutonschen Formel $W = \frac{20{\cdot}63 \times T}{M}$ berechnet worden. In der letzten Kolumne VI. haben wir die „gehobene Molekelzahl N" beigefügt, wie sie von Schiff definiert und ermittelt worden ist, — ihre Beziehung zur Oberflächenspannung ergiebt sich aus der Gleichung: $N = \gamma \cdot \frac{1000}{M}$, worin $\gamma =$ Oberflächenspannung, $M =$ Molekulargewicht bedeutet.

Beim Durchmustern der verschiedenen Tabellenwerte und beim Vergleich derselben für die verschiedenen Solvenzien erkennen wir unschwer, dass 1. eine Proportionalität der verschiedenen physikalischen Daten nicht besteht, so haben z. B. Lösungsmittel mit der gleichen Dielektrizitätskonstante meist verschiedene Associationsfaktoren und verschiedene Oberflächenspannung, und vice versa, — 2. Stoffe mit derselben Dielektrizitätskonstante (bezw. demselben Associationsfaktor oder der gleichen Verdampfungswärme und der gleichen gehobenen Molekelzahl) eine verschiedene dissociierende Kraft haben, — 3. thatsächlich allen stark dissociierenden Lösungsmitteln sowohl eine hohe Dielektrizitätskonstante, als auch grosse Werte für die Verdampfungswärme und für die gehobene Molekelzahl zukommen, — 4. thatsächlich alle stark dissociierenden Medien — wie es Brühl ausspricht — Elemente enthalten, welche mehrfache (ev. ungesättigte) Valenzen aufweisen, z. B. Sauerstoff- und Stickstoffatome, — 5. eine Umkehrung dieser Sätze 3. und 4. nicht ohne weiteres zulässig ist, d. h. dass nicht jedes Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante (resp. Verdampfungswärme und gehobener Molekelzahl), oder jedes Medium, das (nach der Valenzlehre) ungesättigte Atome enthält, von vornherein ein gutes Dissociierungsmittel für Elektrolyte sein muss, — 6. allgemein der Satz gilt, dass die Einführung von Kohlenstoffatomen und Kohlenstoffringen sowohl die Dielektrizitätskonstanten, als auch die dissociierende Kraft des Lösungsmittels herabsetzt, — Derivate des Benzols (und der homologen Kohlenstoffringe, aromatische Reihe) zeigen so deutliche Abweichungen, dass sie in eine besondere Gruppe eingeordnet werden können. Der Parallelismus zwischen den verschiedenen physikalischen Konstanten

[1]) Vergl. jedoch die Bedenken von Nernst, Theoret. Chemie, II. Aufl. 265 (1898).

beweist aufs neue, dass sie samt und sonders Funktionen der chemischen Zusammensetzung sind.

Nach Mendelejew[1]) ist die kritische Temperatur dadurch charakterisiert, dass a. die Flüssigkeit nicht existiert, sondern in ein Gas übergeht, das trotz Druckerhöhung nicht in die Flüssigkeit sich zurückverwandelt, b. die Kohäsion der Molekeln = 0[2]) und c. die latente Verdampfungswärme = 0 wird[2]). — Da nun 1. die Kohäsion der Flüssigkeiten sich in den kapillaren Eigenschaften (Steighöhe, Tropfenbildung u. a.) äussert, aus denselben aber die Oberflächenspannung oder Kapillaritätskonstante γ ermittelt wird, 2. bei der kritischen Temperatur die Kohäsion der Molekeln Null wird, 3. bei der kritischen Temperatur aber auch die elektrische Leitfähigkeit (bezw. die dissociierende Kraft des Mediums) den Wert Null erhält, so scheint der Schluss berechtigt, dass ein enger Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften existieren muss, oder mit anderen Worten, dass die Grösse der Oberflächenspannung γ (oder die „gehobene Molekelzahl N", wo $N = \gamma \cdot \frac{1000}{M}$) direkt bestimmend ist für die Grösse der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels; die gleichen Änderungen betreffen auch die Daten für die Verdampfungswärme, und es kann daher für die letzteren derselbe Schluss abgeleitet werden. Um diesen Zusammenhang anschaulich darzustellen, sei die nachfolgende Tabelle hergesetzt, die der Reihe der Fettsäuren, -alkohole und -ester entlehnt ist.

Name	Dielektrizitätskonstante	Gehobene Molekelzahl N	Latente Verdampfungswärme
Ameisensäure	57·0 *Drude*	64·3 *Schiff*	103·7 *Landolt-*
Essigsäure	6·46 „	30·6 „	84·9 *Börnsteins-*
Propionsäure	3·15 (5·50) „	21·7 „	— Tabellen
Buttersäure	2·85 (3·16) „	16·4 „	114·7
Isobuttersäure	2·60 „	15·8 „	—
Valeriansäure	2·67 (3·06) „	12·6 „	103·5
Methylalkohol	32·5 „	59·8 „	267·4
Äthylalkohol	21·7 „	38·5 „	205
Propylalkohol	12·3 „	29·0 „	—
Allylalkohol	20·6 „	33·8 „	—
Amylalkohol	5·4 „	17·4 „	120
Methylformiat	8·87 „	39·6 „	117·1
Äthylformiat	8·27 „	26·8 „	105·3
Propylformiat	7·72 „	20·6 „	85·3
Isobutylformiat	6·41 „	15·8 „	77·0
Amylformiat	5·61 „	13·3 „	71·65

[1]) Lieb. Ann. **119**, **1** (1861).

[2]) Die experimentelle Bestätigung, siehe Ramsay und Shields, Diese Zeitschrift **12**, **454** (1893); Matthias, Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 69 (1890).

Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein deutlicher Parallelismus zwischen den Daten für die Dielektrizitätskonstanten, für die „gehobene Molekelzahl“ und meist auch für die Verdampfungswärme besteht[1]). Dass kein absoluter Parallelismus vorliegt, liesse sich wohl zum Teil auf folgende Umstände zurückführen. Erstens ist zu betonen, dass die Zustände, bei denen die verschiedenen physikalischen Eigenschaften für die einzelnen Medien ermittelt worden sind, keineswegs direkt vergleichbare sind, als Vergleichstemperaturen sollten für alle Stoffe gleiche Bruchteile der kritischen Temperaturen oder die Siedetemperaturen gewählt werden, — statt dessen beziehen sich die Daten für die Dielektrizitätskonstanten auf die Zimmertemperatur (ca. 20°), bei derselben Temperatur sind auch die Angaben für den „Associationsfaktor“ und für die Viskosität ermittelt worden, während andererseits die Werte für die Oberflächenspannung (bezw. gehobene Molekelzahl N) und für die latente Verdampfungswärme bei den Siedetemperaturen der entsprechenden Solvenzien bestimmt worden sind. Da nun die Dielektrizitätskonstanten, sowie die „Associationsfaktoren“ und die Viskosität mit der Temperatur starken und für die verschiedenen Flüssigkeiten ungleichartigen Änderungen unterworfen sind, so sind für einen direkten Vergleich die Bedingungen nicht gegeben, daher, ist die Wahrscheinlichkeit einer strengen Proportionalität der diskutierten Eigenschaften von vornherein nicht vorhanden. Zweitens müssen wir noch darauf hinweisen, dass ein Vergleich der verschiedenen Medien selbst bei korrespondierenden Temperaturen und Zuständen nicht zum gewünschten Ziele zu führen braucht: sämtliche Daten sind ja an den reinen Lösungsmitteln bestimmt worden, sie werden aber modifiziert sowohl durch die Menge, als auch durch die Natur des gelösten Elektrolyten[2]); wenn z. B. die reine Ameisensäure oder das reine Aceton auf Grund der tabellierten hohen Werte für die Dielektrizitätskonstante u. s. w. eine hohe dissociierende Kraft haben sollten, so folgt aus den Versuchen, dass diese Stoffe für Salze, wie KCl, KJ, KBr, allerdings jene Kraft bekunden, dagegen Körper, wie HCl, CCl_3COOH, gar nicht oder auffallend gering zu dissociieren vermögen. Es ist also die dissociierende Kraft keine ausschliesslich von der Natur des

[1]) Erwähnt sei noch, dass die Dielektrizitätskonstanten und die Oberflächenspannung der Salzlösungen höher ist, als die des reinen Wassers, sowie dass die geschmolzenen Salze — vorzügliche Elektrolyte — eine besonders hohe Oberflächenspannung aufweisen (Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie I, 531 ff.; vgl. Euler, Diese Zeitschr. **28**, 625. (1899).

[2]) Vergl. z. B. Euler, Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899).



Lösungsmittels abhängige Eigenschaft — daher auch nicht auf Grund des physikalisch-chemischen Verhaltens desselben eindeutig vorherzusagen — sondern sie wird auch bedingt von der Natur des gelösten Elektrolyten[1]).

II. Teil. Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Methode.

Auf Grund seiner genialen osmotischen Theorie hatte van't Hoff[2]) (1885) für die Salzlösungen die Gleichung $PV = iRT$ vorgeschlagen und nachgewiesen, dass der Koëffizient i (d. h. das Verhältnis zwischen dem von einem Körper thatsächlich ausgeübten osmotischen Druck und dem osmotischen Druck, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inaktiven, nicht dissociierten Molekeln bestände) sowohl mit Hilfe der Dampfspannung, als auch mit Hilfe des isotonischen Druckes, als auch mittels der Gefrierpunkte übereinstimmend gemessen werden kann. Arrhenius[3]) schuf, in Ergänzung hierzu, seine so überaus fruchtbare Theorie der elektrolytischen Dissociation und gab zugleich den Zusammenhang zwischen den i-Werten, welche nach den osmotischen Methoden bestimmt worden sind, sowie den aus der Leitfähigkeitsmessung erhaltenen i-Werten; es ist:

$$i = 1 + (\varkappa - 1)\,\alpha = \frac{t}{t_0} = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}},$$

worin bedeuten:

α den Aktivitätskoëffizienten (Dissociationsgrad);

$\varkappa$ die Anzahl der Ionen, in welche jede aktive Molekel zerfällt;

t_0 z. B. die Siedepunktserhöhung, wenn der gelöste Stoff garnicht dissociiert wäre;

t die durch Auflösung einer Grammmolekel thatsächlich hervorgerufene Siedepunktserhöhung;

$M_{\text{ber.}}$ das aus der chemischen Formel berechnete und

$M_{\text{beob.}}$ das nach den osmotischen Methoden gefundene Molekulargewicht.

Da $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, und für binäre Elektrolyte $\varkappa = 2$ ist, so geht i über in $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

---

[1]) Vergl. auch Brühl, Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899); Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 222 (1900); van't Hoff, Vorlesungen I, 221; Abegg, Zeitschrift für Elektrochemie **5**, 353; Lincoln, Journ. f. physik. Chemie **3**, 493 (1899).

[2]) Ostwald, Klassiker **110**, 20. 33ff.; siehe auch Diese Zeitschr. **3**, 198 (1889).

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 630 (1887).

Beide Theorien und ihre Konsequenzen sind bekanntlich an einem kaum übersehbaren Thatsachenmaterial geprüft worden und, bis auf geringe Ausnahmen, als bestbegründet in den eisernen Bestand der modernen physikalischen Chemie aufgenommen worden. — Es lag nun nahe, dass wir die an wässerigen Lösungen bestätigten Theorien auch auf die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd übertrugen, um ihre allgemeine Anwendbarkeit zu diskutieren. Doch bereits das vorläufige Versuchsmaterial[1]) lieferte den Beweis, dass hier andere Faktoren noch mitspielen müssen, da statt der kleineren Molekulargewichte, wie sie alle untersuchten Salze infolge ihrer oft sehr erheblichen elektrolytischen Spaltung besitzen mussten, sowohl normale als auch doppelte und noch höhere Molekulargrössen ermittelt wurden. Es galt daher, dieser Seite unserer Untersuchung neue und eingehende Versuche zu widmen, über welche nunmehr nachstehend referiert werden wird.

Als sehr geeignet für die Ermittelung des Molekulargewichts in flüssigem Schwefeldioxyd schien uns die Siedemethode zu sein, namentlich in der Handhabung und Gestalt, wie sie Landsberger[2]) vorgeschlagen hatte, bezw. wie sie von Walker-Lumsden[3]) vereinfacht worden ist. Der Vorzug dieses Verfahrens bestand darin, dass eine Wägung des flüchtigen Lösungsmittels vollständig umgangen wurde. In den ersten Versuchen ist ein in $^1/_{20}$, in den späteren in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer benutzt worden. Der Siedeapparat nebst Mantel befand sich in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz, der Dampfentwickler im Eiswasser. Zuerst wurde der Siedepunkt des Lösungsmittels bestimmt, dann nacheinander gewogene Portionen der zu untersuchenden Substanz zu derselben Portion des Lösungsmittels zugefügt und die zugehörigen Siedepunkte und Volume der Lösung notiert. Da die Siedetemperatur mit der Höhe der Flüssigkeitssäule etwas wechselt, so wurde darauf geachtet, dass sich diese während der Versuchsreihe nicht erheblich ändert.

Die Berechnung geschah nach der Walkerschen Formel[3]):

$$M = \frac{E \,.\, s \,.\, 100}{d \,.\, L \,.\, \vartheta}\,. \qquad (1)$$

Darin bedeuten:

E die für Schwefeldioxydlösungen charakteristische Konstante;
s das Gewicht der gelösten Substanz;

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2868 (1899).

[2]) Landsberger, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 422; Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 458.

[3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 502.



d das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei $-10^0 = 1{\cdot}460$[1]);
L das Volum der Lösung beim Siedepunkt;
ϑ die beobachtete Siedepunktserhöhung.

Es galt, die Konstante E zu berechnen. Dieses konnte geschehen auf Grund der van't Hoffschen Formel[2]):

$$E = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{W}, \tag{2}$$

in welcher T die absolute Siedetemperatur $= 263^0$, W die latente Verdampfungswärme des Schwefeldioxyds bedeutet. Zur Berechnung der letzteren giebt die Thermodynamik die folgende Formel[3]):

$$W = T \frac{dp}{dT} (v - v_1) . 24{\cdot}25. \tag{3}$$

Darin bedeutet T wiederum die absolute Siedetemperatur $= 273 - 10^0 = 263^0$, v das spezifische Volum des Schwefeldioxyds bei -10^0 in Gasform, v_1 das spezifische Volum desselben in flüssigem Zustande bei -10^0.

Zuerst müssen wir den Temperaturkoëffizienten des Dampfdrucks des flüssigen Schwefeldioxyds bei -10^0: $\frac{dp}{dT}$ kennen. Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur stellt mit guter Annäherung die Formel von Bertrand dar:

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50};$$

woraus:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{50 . G . \lambda}{T^2}\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{49}. \tag{4}$$

Setzt man für die Konstanten G, λ die in den Tabellen[4]) vorhandenen Werte ein, sowie für T die absolute Siedetemperatur des Schwefeldioxyds $= 263^0$, so findet man für:

$$\frac{dp}{dT} = 0{\cdot}04365.$$

Es sei angefügt, dass nach den Messungen von Regnault[5]) zwischen -15 und -5^0 der Wert $0{\cdot}045$ resultiert. Für $(v - v_1)$ in der Formel (3) ergeben sich folgende Daten: das spezifische Gewicht des gasförmigen Schwefeldioxyds ist (nach Thomsen und Buff) bei $0^0 =$

[1]) Lange, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 275ff.
[2]) Ostwalds Klassiker **110**, 71.
[3]) Nernst, Theoret. Chemie 1898, 62ff.
[4]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 314 (1891).
[5]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen 76 (1894).

2·225, der Ausdehnungskoëffizient nach Amagat[1]) $\alpha = 0{\cdot}004233$, demnach das spezifische Volum bei 10° nach der Gay-Lussacschen Formel $v = 0{\cdot}33275$; das spezifische Volum des flüssigen Schwefeldioxyds bei -10^0 ist $v_1 = 0{\cdot}00068$ (Lange[2])). Setzen wir diese Werte in die Gleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$W = T\frac{dp}{dT}(v - v_1)\,24{\cdot}25 = 263\,.\,0{\cdot}04365\,.\,(0{\cdot}33275 - 0{\cdot}00068)\,.\,24{\cdot}25 = 92{\cdot}45\ \text{Kal.},$$

d. h. die latente Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeldioxyds bei -10^0 beträgt 92·45 Kalorien.

Experimentell ist diese Grösse ermittelt worden von Chappuis bei 0° zu 91·7, von Cailletet und Matthias bei 0° zu 91·2 Kal.

Wenn wir nun den thermodynamisch errechneten Wert für W in der Formel (2) substituieren, so gelangen wir zu folgendem Ergebnis:

$$E = \frac{0{\cdot}0198\,T^2}{W} = \frac{0{\cdot}0198\,.\,263^2}{92{\cdot}45} = 14{\cdot}81.$$

Eine Prüfung für die Richtigkeit dieser Konstante E ergiebt sich auch mit Hilfe der Deprez-Troutonschen Regel; nach derselben ist der Quotient von der molekularen latenten Verdampfungswärme (d. h. $W.M$) und der absoluten Siedetemperatur (T) eine nahezu konstante Grösse, d. h. $\frac{W.M}{T} = \text{Konst.}$, indem der Wert um 22 schwankt[3]). Setzen wir diese Grösse $= 22$, und substituieren wir sie in der Gleichung (2), so haben wir $E = \frac{0{\cdot}0198\,T^2}{W} = \frac{0{\cdot}0198\,T.M}{22}$, oder, da $T = 263^0$, $M =$ Molekulargewicht des flüssigen Schwefeldioxyds $SO_2 = 64$, so ist

$$E = \frac{0{\cdot}00198\,.\,263\,.\,64}{22} = 15{\cdot}21.$$

Die Übereinstimmung beider Werte für die molekulare Siedepunktserhöhung E ist befriedigend; wir wollen im Mittel für:

$$E = 15{\cdot}0$$

ansetzen. Diese Übereinstimmung dient andererseits als eine Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme, dass die Molekulargrösse M des flüssigen Schwefeldioxyds (beim Siedepunkt -10^0) einfach ist, d. h. $M = 64$, bezw. dass der Associationsfaktor des $SO_2 = 1$ ist, was für die theoretischen Betrachtungen im Hinblick auf die Regeln von Dutoit

[1]) Compt. rend. 73, 183.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 275ff.
[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 1, 356 (1891).

und Friderich[1]) von Wichtigkeit sein wird. Eine fernere Bestätigung für die einfache Molekulargrösse des flüssigen SO_2 bieten die Betrachtungen von Vernon[2]), welcher auf Grund von Siedepunktsregelmässigkeiten Rückschlüsse auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten zog und für das flüssige Schwefeldioxyd die Formel SO_2 ableitete. Schliesslich liegt noch ein direkter Beweis für dieselbe Grösse vor in den Messungen von Grunmach[3]) unter Benutzung der Formel von Eötvös:

$$M = s \sqrt{\left(\frac{2{\cdot}27\,(\vartheta - t)}{\alpha}\right)^3},$$

worin M das Molekulargewicht, s das spezifische Gewicht, ϑ die kritische Temperatur, α ($= {}^1/_2\, a^2 s$, wenn a^2 die spezifische Kohäsion darstellt) die Oberflächenspannung bedeutet.

Für die flüssige schweflige Säure ermittelte Grunmach die Oberflächenspannung $\alpha = 33{\cdot}285$; unter Einsetzung der Werte $s = 1{\cdot}5016$ (bei -25^0), $\vartheta = 157^0$, $t = -25^0$, erhalten wir:

$$M = 1{\cdot}5016 \sqrt{\left(\frac{2{\cdot}27\,(157 + 25)}{33{\cdot}285}\right)^3} = 65{\cdot}66,$$

d. h. flüssiges Schwefeldioxyd hat bei $t = -25^0$ das Molekulargewicht $M = 65{\cdot}66$, während theoretisch $SO_2 = 64$ beträgt.

Eine direkte Bestätigung der Richtigkeit, bezw. der Brauchbarkeit des ermittelten Wertes $E = 15{\cdot}0$ musste gewonnen werden, falls — unter Verwendung von einfachen, ihrem Molekulargewicht nach bekannten Nichtelektrolyten — wir durch die Einsetzung des Wertes $E = 15{\cdot}0$ in die Formel (1) zu praktisch brauchbaren Resultaten gelangen konnten. Zu diesem Behuf wurden gewählt: Toluol, Naphtalin, Triphenylmethan, Acetanilid, Weinsäurediisobutylester, Pikrinsäure-β-naphtol.

2. Molekulargewicht der Nichtelektrolyte.

In den weiter unten angeführten Tabellen bezeichnet:

s die gelöste Substanzmenge in Grammen,
L das Volum der Lösung in ccm,
n die Anzahl Mole der gelösten Substanz im Liter,
$V = \frac{1}{n}$ die Anzahl Liter, in denen 1 Mol enthalten ist,
t den Siedepunkt,

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321 (1898).
[2]) Chem. News **64**, 54 (1891).
[3]) Sitzungsberichte der Preuss. Akademie der Wissenschaften **38**, 829 (1900).

ϑ die Siedepunktserhöhung, ermittelt entweder mit einem Landsbergschen in $^1/_{20}{}^0$ geteilten oder mit einem Beckmannschen in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Thermometer,

$M_{ber.}$ das der Formel entsprechende normale Molekulargewicht,

$M_{beob.}$ das nach der Formel (1) aus der Siedepunktserhöhung berechnete Molekulargewicht,

i die Anzahl der aus einer Molekel beim Lösen sich bildenden Molekeln $= \frac{M_{ber.}}{M_{beob.}}$ [1].

Toluol, C_7H_8. $M_{be.} = 92$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
0·872	15·0	0·632	1·58	0·62	96	0·96
1·892	15·5	1·33	0·754	1·43	88	1·04

2. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
0·872	16·8	0·564	1·77	0·610	88	1·04
1·744	16·9	1·12	0·892	1·215	87·4	1·05
2·616	17·6	1·61	0·619	1·810	84·5	1·09
3·488	17·6	2·15	0·464	2·450	83·2	1·11

Acetanilid, $CH_3CO.NH.C_6H_5$. $M_{ber.} = 135$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
1·555	14·7	0·784	1·28	0·79	138	0·98
1·555	11·7	0·984	1·02	1·01	137	0·98

Naphtalin, $C_{10}H_8$. $M_{ber.} = 128$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	ϑ	$M_{beob.}$	i
0·645	17·5	0·289	3·47	0·310	122	1·05
1·227	19·4	0·494	2·02	0·505	129	0·99
1·227	11·2	0·856	1·17	0·870	129	0·99

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$. $M_{ber.} = 244·2$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				2·257			
0·366	23·5	0·064	15·7	2·309	0·053	308	0·79
0·938	23·5	0·163	6·12	2·408	0·151	272	0·90
2·187	24·2	0·370	2·70	2·628	0·371	251	0·97
3·959	25·5	0·686	1·57	2·869	0·612	261	0·94
5·821	26·6	0·896	1·11	3·103	0·846	266	0·92

[1]) van't Hoff, Vorlesungen I, 119.

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

(Das Präparat aus der 1. Versuchsreihe wurde aus Alk. umkrystallisiert und getrocknet.)

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				2·310			
1·411	14·9	0·388	2·58	2·693	0·383	254	0·96
2·611	15·8	0·677	1·48	2·945	0·635	268	0·91
3·629	16·4	0·906	1·10	3·172	0·862	264	0·93

Weinsäurediisobutylester, $C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$. $M_{\text{ber.}} = 262·2$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				2·339			
0·963	25·8	0·142	7·02	2·489	0·150	256	1·02
2·049	26·5	0·295	3·39	2·647	0·308	258	1·02
3·443	27·5	0·478	2·09	2·855	0·516	250	1·05

Pikrinsäure-β-naphtol, $C_6H_2(NO_2)_3OH — C_{10}H_7(OH)$.
$M_{\text{ber.}} = 144·1 + 229·0 = 273·1$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				3·510			
0·508	26·3	0·0518	19·3	3·620	0·110	180·6	2·06
0·934	26·0	0·0963	10·4	3·713	0·203	182·0	2·05

Die Übereinstimmung der gefundenen Molekulargewichte mit den theoretischen lässt nichts zu wünschen übrig; die Abweichungen der i-Werte von der Einheit liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die um weniges zu niedrigen Molekulargewichte des Toluols finden in der Flüchtigkeit dieses Stoffes ihre genügende Erklärung. Etwas grösser sind die Differenzen beim Triphenylmethan; sie blieben auch nach der Reinigung dieses Stoffes bestehen; indessen können sie auch zufälligen Fehlern (Schwankungen des Barometerstandes etc.) zugeschrieben werden.

Das Verhalten der Doppelverbindung: Pikrinsäure-β-naphtol entspricht dem allgemeinen Verhalten solcher Verbindungen in Lösungen[1]), ist aber hier um so unerwarteter, als die Pikrinsäure, an und für sich in flüssigem Schwefeldioxyd nahezu unlöslich, in Gegenwart von β-Naphtol eine erhebliche Löslichkeitsvermehrung zeigt, woraus man schliessen sollte, dass ein erheblicher Teil der Doppelverbindung auch in Lösung als solcher bestehen bleibt.

Das allgemeine Resultat dieser an sechs Körpern ausgeführten Bestimmungen lässt sich also folgendermassen fassen: die nichtleitenden Substanzen zeigen, in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst,

[1]) Vergl. Paternò und Nasini, Gazz. chim. Ital. **19**, 202; Behrend, Diese Zeitschr. **9**, 405 (1892); **10**, 265 (1892); Krüss und Thiele, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **7**, 74.

normale Molekulargewichte, oder umgekehrt: wenn man die Molekulargewichte der Nichtelektrolyte in Lösung als gegeben voraussetzt, so liefern die vorstehenden Zahlen einen Beweis für die Richtigkeit des Wertes $E = 15{\cdot}0$ für die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefeldioxyds.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes $E = 15{\cdot}0$ für die molekulare Siedepunktserhöhung des flüssigen Schwefeldioxyds sind die Molekulargewichte der im nächsten Abschnitte niedergelegten Salze ermittelt worden. Die Anordnung der Tabellen und die Bedeutung der Abkürzungen sind genau dieselben, wie oben dargelegt; die mit einem * versehenen Versuchsreihen entstammen den seinerzeit angestellten Orientierungsversuchen[1]).

3. Das Molekulargewicht der Elektrolyte.

Kaliumjodid, KJ. $M_{ber.} = 166$.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
		1*. Versuchsreihe.		$^1/_{20}{}^0$-Thermometer.			
0·520	14·6	0·214	4·66	—	0·12	311	0·534
0·941	11·1	0·511	1·96	—	0·28	311	0·534
0·958	18·9	0·305	3·28	—	0·15	348	0·477
		2*. Versuchsreihe.		$^1/_{20}{}^0$-Thermometer.			
0·746	12·1	0·371	2·69	—	0·225	282	0·589
1·416	11·6	0·735	1·36	—	0·380	331	0·502
2·071	11·0	1·13	0·882	—	0·550	352	0·571
2·777	10·6	1·58	0·634	—	0·835	288	0·514
3·407	10·0	2·05	0·487	—	1·215	289	0·575
4·080	10·0	2·46	0·407	—	1·895	222	0·750
4·996	10·0	3·01	0·333	—	3·045	169	0·984
		3. Versuchsreihe.		$^1/_{100}{}^0$-Thermometer.			
0				4·360			
0·152	21·1	0·0435	23·0	4·402	0·042	176	0·944
0·325	20·5	0·0952	10·5	4·439	0·079	206	0·805
0·646	19·8	0·196	5·09	4·496	0·136	247	0·671
0·805	19·5	0·249	4·02	4·521	0·161	264	0·629
0·189	19·5	0·368	2·72	4·589	0·229	274	0·605
		4. Versuchsreihe.		$^1/_{100}{}^0$-Thermometer.			
0				4·357			
0·265	21·3	0·0752	13·3	4·419	0·062	206	0·803
0·496	20·3	0·147	6·81	4·461	0·104	242	0·687
0·765	19·9	0·241	4·32	4·509	0·152	260	0·638
1·012	19·6	0·311	3·22	4·547	0·190	279	0·594
1·336	19·3	0·417	2·40	4·597	0·240	297	0·560

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2867 (1899).

Kaliumrhodanid, $KCNS$: $M_{ber.} = 97{\cdot}2$.

1*. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1·549	10·9	1·47	0·682	—	0·66	222	0·438
2·862	10·3	2·86	0·350	—	1·68	170	0·572
4·577	10·4	4·54	0·220	—	5·04	90	1·08

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·331			
0·316	27·2	0·119	8·37	1·420	0·089	134	0·724
0·715	26·1	0·282	3·55	1·507	0·176	160	0·607
1·223	25·7	0·400	2·04	1·590	0·259	189	0·514
1·827	25·4	0·740	1·35	1·691	0·360	205	0·473
2·371	24·7	0·986	1·01	1·780	0·449	220	0·442

3. Versuchsreihe. $^1/_{160}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·248			
0·642	26·7	0·247	4·05	1·391	0·143	173	0·562
1·037	26·0	0·410	2·49	1·454	0·206	199	0·489
1·577	25·3	0·641	1·56	1·538	0·290	221	0·439

Natriumjodid, NaJ: $M_{ber.} = 149{\cdot}9$.

1*. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1·020	17·2	0·396	2·53	—	0·23	265	0·566

Ammoniumjodid, NH_4J: $M_{ber.} = 144{\cdot}9$.

1*. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1·451	10·7	0·936	1·07	—	0·405	345	0·420
1·451	13·1	0·764	1·31	—	0·360	316	0'458

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·320			
0·079	28·7	0·0190	52·60	1·340	0·020	142	1·02
0·407	28·2	0·0995	10·05	1·390	0·070	212	0·684
1·119	27·0	0·287	3·48	1·498	0·178	239	0·605
1·766	26·0	0·469	2·13	1·580	0·260	269	0·539
2·738	25·0	0·755	1·32	1·689	0·369	305	0·474

3. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·547			
0·508	29·5	0·119	8·41	1·639	0·092	193	0·753
1·694	28·7	0·407	2·45	1·780	0·233	261	0·556
2·692	27·7	0·670	1·49	1·870	0·323	309	0·468
3·663	26·6	0·951	1·05	1·950	0·403	352	0·412
4·026	25·8	1·076	0·929	2·000	0·453	354	0·409

Ammoniumrhodanid, NH_4CNS. $M_{ber.} = 76{\cdot}2$.

1*. Versuchsreihe. $^1/_{20}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0·976	16·1	0·795	1·26	—	0·275	227	0·336
2·260	15·5	1·91	0·523	—	0·495	303	0·251

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
3·673	14·6	3·30	0·303	—	1·055	245	0·311
5·045	14·2	4·66	0·214	—	2·410	152	0·502
6·555	14·8	5·81	0·172	—	4·610	98·8	0·771

Rubidiumjodid, RbJ. $M_{ber.} = 202·2$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·530			
0·324	28·9	0·0528	18·97	1·580	0·050	231	0·920
0·898	28·0	0·151	6·62	1·660	0·130	254	0·836
1·493	26·8	0·262	3·81	1·730	0·200	287	0·740
2·261	25·8	0·414	2·42	1·807	0·277	326	0·652
4·176	24·0	0·820	1·22	2·020	0·490	365	0·581

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·470			
1·256	21·1	0·239	4·18	1·626	0·156	306	0·695
2·215	26·4	0·395	2·53	1·729	0·259	333	0·637
3·043	25·5	0·562	1·78	1·802	0·332	370	0·574
3·972	24·7	0·759	1·35	1·892	0·422	392	0·541
5·215	24·3	1·012	0·989	2·007	0·537	411	0·516

Monomethylammoniumchlorid, $N(CH_3)H_3Cl$. $M_{ber.} = 67·5$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·359			
0·091	25·0	0·0539	18·5	4·417	0·058	64·6	1·04
0·160	24·4	0·0971	10·3	4·430	0·071	94·9	0·711
0·328	23·6	0·206	4·85	4·482	0·123	116	0·581
0·483	23·0	0·311	3·21	4·507	0·148	146	0·462
0·750	22·3	0·498	2·00	4·559	0·200	173	0·390

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·259			
0·126	24·4	0·0765	13·1	4·309	0·050	106	0·635
0·273	23·6	0·171	5·83	4·341	0·082	145	0·466
0·446	23·1	0·286	3·50	4·390	0·131	152	0·446
0·683	22·3	0·454	2·20	4·440	0·181	174	0·388
1·013	21·6	0·695	1·44	4·501	0·242	199	0·339

Dimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_2H_2Cl$: $M_{ber.} = 81·6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·230			
0·307	26·0	0·144	6·92	4·341	0·111	109	0·746
0·690	25·0	0·338	2·96	4·489	0·259	109	0·745
0·902	24·5	0·451	2·22	4·577	0·347	109	0·748
1·151	23·8	0·593	1·69	4·729	0·389	102	0·803
1·353	22·5	0·736	1·36	4·850	0·620	99·8	0·818



2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·190			
0·199	26·6	0·0916	10·91	4·278	0·088	87·5	0·933
0·494	26·3	0·230	4·34	4·378	0·188	103	0·794
0·850	25·4	0·410	2·44	4·527	0·337	102	0·798
1·050	24·4	0·527	1·90	4·640	0·450	98·3	0·830
1·445	24·0	0·738	1·35	4·814	0·624	99·3	0·822

Trimethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_3HCl$: $M_{ber.} = 95·6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·260			
0·131	28·5	0·0477	7·98	4·310	0·050	93·8	1·02
0·490	27·8	0·184	3·21	4·461	0·201	90·2	1·06
0·925	27·3	0·354	1·93	4·621	0·361	96·5	0·99
1·317	26·7	0·516	1·40	4·802	0·542	93·6	1·02
1·864	26·0	0·750	1·17	5·099	0·839	87·9	1·09

2. Versuchsreihe. $^1/_{200}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·320			
0·350	29·2	0·125	20·94	4·429	0·109	113	0·845
0·840	28·2	0·312	5·42	4·630	0·310	98·9	0·963
1·346	27·1	0·519	2·82	4·860	0·540	94·6	1·01
1·788	26·2	0·714	1·94	5·090	0·770	91·2	1·05
2·085	25·5	0·855	1·33	5·270	0·950	88·6	1·08

Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$: $M_{ber.} = 109·6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·533			
0·420	28·6	0·106	7·46	4·677	0·144	105	1·09
0·908	28·3	0·292	3·42	4·859	0·326	101	1·08
1·395	27·6	0·459	2·18	5·072	0·539	96·1	1·14
1·879	26·6	0·641	1·56	5·201	0·668	108	1·01
2·116	25·6	0·757	1·32	5·370	0·837	102	1·07

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·721			
0·442	29·4	0·109	7·29	4·858	0·137	113	0·961
6·671	28·7	0·213	4·69	4·941	0·220	109	1·00
1·198	28·2	0·387	2·58	4·141	0·420	104	1·05
1·758	27·2	0·589	1·70	5·401	0·680	97·8	1·12
2·054	26·6	0·705	1·42	5·560	0·839	94·7	1·16

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$. $M_{ber.} = 154·1$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·546			
0·514	21·4	0·156	6·41	4·700	0·154	160	0·959
0·803	21·0	0·248	4·03	4·805	0·259	152	1·01

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
1·146	20·6	0·359	2·79	4·930	0·384	148	1·04
1·628	20·6	0·405	2·47	5·120	0·574	141	1·09
1·902	20·2	0·611	1·64	5·263	0·715	135	1·14

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·526			
0·378	25·2	0·0973	10·28	4·620	0·094	165	0·940
0·755	24·6	0·199	5·02	4·723	0·197	160	0·962
1·192	24·0	0·322	3·10	4·870	0·344	149	1·04
1·554	23·4	0·430	2·32	5·008	0·482	142	1·09
2·197	22·5	0·634	1·58	5·290	0·764	131	1·17

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$. $M_{ber.} = 201·0$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·570			
0·289	29·5	0·0487	20·51	4·634	0·064	157	1·28
0·903	28·8	0·156	6·41	4·748	0·178	181	1·11
1·582	27·9	0·282	3·54	4·889	0·319	183	1·10
2·107	26·8	0·391	2·56	5·026	0·456	177	1·13
2·298	26·6	0·429	2·32	5·095	0·525	169	1·19

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·611			
0·810	27·6	0·146	6·85	4·792	0·181	167	1·20
1·368	26·3	0·259	3·86	4·936	0·325	165	1·22
1·724	25·0	0·343	2·92	5·042	0·431	165	1·22
2·129	23·6	0·449	2·23	5·178	0·567	164	1·23
2·541	22·3	0·566	1·77	5·334	0·723	162	1·24

Monoäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)H_3Cl$. $M_{ber.} = 81·57$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·259			
0·498	25·8	0·237	4·23	4·420	0·161	123	0·662
1·069	25·3	0·518	1·93	4·529	0·270	161	0·507
1·338	24·7	0·664	1·51	4·574	0·315	178	0·461
1·817	24·4	0·912	1·10	4·669	0·410	187	0·447
2·025	23·0	1·079	0·927	4·719	0·460	197	0·414

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·152			
0·470	27·6	0·209	4·79	4·284	0·132	133	0·515
1·075	27·5	0·480	2·08	4·391	0·239	188	0·485
1·669	26·5	0·773	1·29	4·519	0·367	177	0·462
2·299	26·0	1·084	0·923	4·634	0·482	189	0·432
3·055	25·6	1·462	0·684	4·780	0·628	195	0·417



Diäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$: $M_{ber.} = 109{\cdot}6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·275			
0·380	25·0	0·139	7·21	1·380	0·105	149	0·736
0·756	24·6	0·280	3·64	1·480	0·205	154	0·711
1·189	24·2	0·449	2·28	1·583	0·308	164	0·668
1·665	23·4	0·649	1·54	1·734	0·459	159	0·687
2·237	22·8	0·895	1·12	1·918	0·643	157	0·698

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·380			
0·322	28·9	0·102	9·84	1·460	0·080	143	0·766
0·594	28·3	0·191	5·22	1·519	0·139	155	0·706
1·189	28·0	0·387	2·58	1·658	0·278	157	0·698
1·531	27·6	0·506	1·98	1·743	0·363	157	0·697
2·133	27·1	0·718	1·39	1·900	0·520	156	0·705

Triäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_3HCl$: $M_{ber.} = 137{\cdot}6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·671			
0·381	29·5	0·0889	11·25	1·769	0·098	128	1·07
0·607	29·0	0·152	6·58	1·831	0·160	135	1·02
1·045	28·6	0·265	3·77	1·960	0·289	130	1·06
1·654	28·2	0·427	2·34	2·153	0·482	125	1·10
2·273	27·5	0·601	1·66	2·385	0·714	119	1·16

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·740			
0·497	24·9	0·145	6·89	1·905	0·165	124	1·11
0·909	24·4	0·271	3·69	2·051	0·311	123	1·12

3. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·369			
0·240	27·6	0·0632	15·81	1·433	0·064	140	0·984
0·763	27·5	0·202	4·95	1·580	0·211	135	1·02
1·084	27·4	0·288	3·47	1·670	0·301	135	1·02
1·507	27·2	0·403	2·48	1·794	0·425	134	1·03
3·110	26·9	0·839	1·19	2·250	0·881	135	1·02

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$: $M_{ber.} = 257{\cdot}1$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·610			
0·462	28·0	0·0641	15·60	1·682	0·072	236	1·09
1·125	27·5	0·159	6·28	1·709	0·199	211	1·22
1·719	27·2	0·245	4·07	1·930	0·320	203	1·26
2·112	26·7	0·308	3·25	2·020	0·410	198	1·29
2·863	25·9	0·429	2·33	2·208	0·598	190	1·35

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				1·628			
0·319	28·6	0·0433	23·07	1·688	0·060	191	1·35
1·055	28·5	0·144	6·95	1·800	0·172	221	1·16
1·557	28·1	0·215	4·64	1·905	0·277	206	1·25
2·132	27·5	0·301	3·32	2·038	0·410	194	1·32
2·859	27·8	0·490	2·50	2·191	0·563	188	1·37

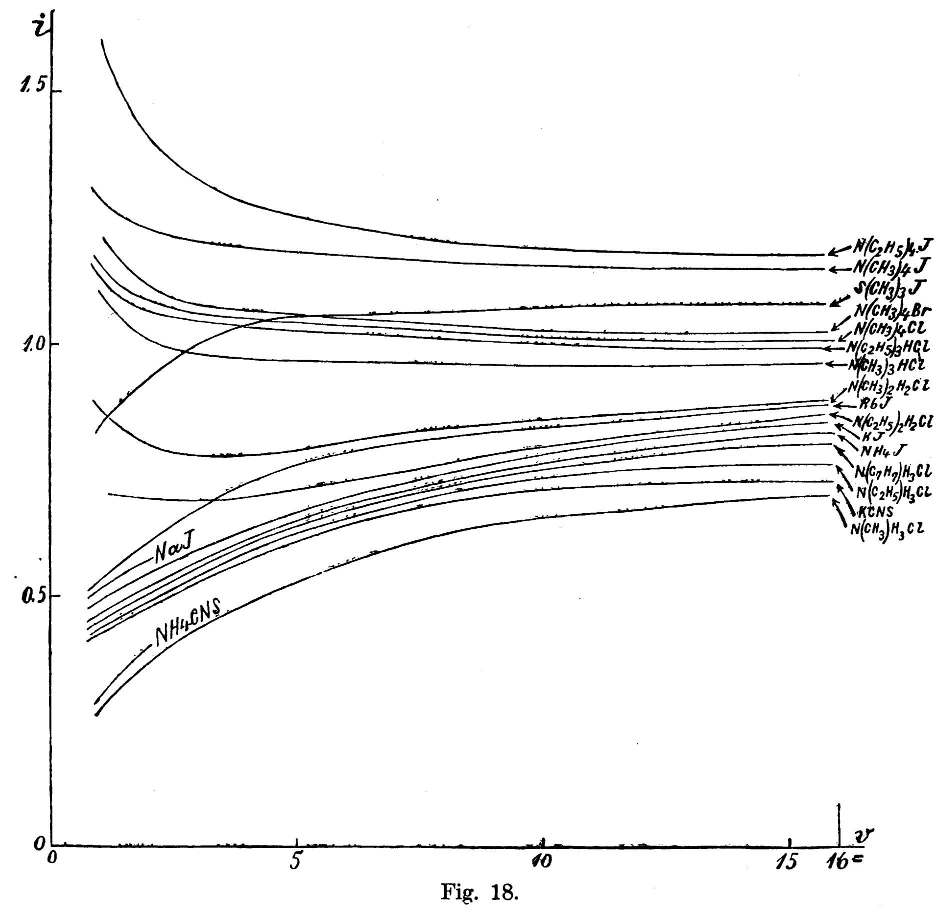


Fig. 18.

Benzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$. $M_{\text{ber.}} = 143·6$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}{}^0$-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{\text{beob.}}$	i
0				1·331			
0·387	26·5	0·102	9·84	1·410	0·079	190	0·755
0·834	26·0	0·323	4·45	1·473	0·142	232	0·604
1·752	26·2	0·467	2·14	1·578	0·247	278	0·515
2·564	26·4	0·690	1·45	1·670	0·339	301	0·477
3·410	26·2	0·906	1·10	1·770	0·439	305	0·471

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				1·334			
0·337	29·8	0·0787	12·71	1·398	0·064	182	0·791
0·978	29·4	0·232	4·31	1·479	0·145	236	0·608
1·706	29·2	0·406	2·46	1·551	0·217	277	0·519
2·535	29·3	0·603	1·66	1·640	0·306	291	0·493
3·497	28·7	0·849	1·18	1·739	0·405	309	0·464

Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$. $M_{ber.} = 204·0$.

1. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·509			
0·595	27·5	0·106	9·42	4·629	0·120	185	1·10
0·791	27·0	0·143	6·97	4·679	0·170	177	1·15
1·157	26·7	0·212	4·71	4·743	0·234	190	1·07
1·527	25·9	0·289	3·46	4·809	0·300	202	1·01
2·553	25·3	0·494	2·02	5·020	0·511	203	1·00

2. Versuchsreihe. $^1/_{100}$°-Thermometer.

s	L	n	V	t	ϑ	$M_{beob.}$	i
0				4·275			
0·352	28·2	0·0612	16·33	4·346	0·071	181	1·13
0·759	27·8	0·134	7·46	4·414	0·139	216	0·94
1·227	27·3	0·220	4·54	4·507	0·232	199	1·02
1·772	26·6	0·327	3·06	4·608	0·331	206	0·99
2·962	26·2	0·555	1·80	4·713	0·438	266	0·77 (?)

4. Tabellarische Übersicht der i-Werte.

A. Nichtelektrolyte.

	$v =$ 1	2	4	8	16
1. C_7H_8	1·03	0·98			
2. $C_{10}H_8$	0·98	0·99	1·05		
3. $CH_3.CO.NH(C_6H_5)$	0·98				
4. $CH(C_6H_5)_3$	0·93	0·94	0·93		
5. $C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$	1·05	1·05	1·02	1·02	
6. $C_{10}H_7(OH) + C_6H_2(NO_2)_3OH$				2·05	2·06

B. Elektrolyte.

	1	2	4	8	16
1. KJ	0·42	0·55	0·63	0·74	0·86
2. $KCNS$	0·41	0·49	0·60	0·68	0·71
3. NaJ		0·57			
4. NH_4J	0·41	0·53	0·64	0·71	0·82
5. NH_4CNS	0·29	0·40			
6. RbJ	0·52	0·61	0·73	0·82	0·85
7. $N(CH_3)H_3Cl$	0·28	0·38	0·49	0·62	0·81
8. $N(CH_3)_2H_2Cl$	0·87	0·79	0·76	0·82	0·86
9. $N(CH_3)_3HCl$	1·12	1·00	0·99	0·96	0·96
10. $N(CH_3)_4Cl$	1·16	1·08	1·05	1·03	1·02

	$v =$	1	2	4	8	16
11. $N(CH_3)_4Br$		1·30	1·10	1·01	0·97	0·95
12. $N(CH_3)_4J$		1·26	1·20	1·16	1·18	1·23
13. $N(C_2H_5)H_3Cl$		0·43	0·50	0·62	0·68	0·71
14. $N(C_2H_5)_2H_2Cl$		0·70	0·69	0·70	0·76	0·78
15. $N(C_2H_5)_3HCl$		1·15	1·06	1·06	1·05	1·06
16. $N(C_2H_5)_4J$		1·61	1·39	1·27	1·17	1·11
17. $N(C_7H_7)H_3Cl$		0·44	0·51	0·59	0·72	0·80
18. $S(CH_3)_3J$		0·84	0·97	1·03	1·06	1·08

5. Diskussion der Resultate.

Wie im Eingang des II. Teiles ausgeführt worden ist, bildet die Übereinstimmung der nach den osmotischen Methoden ermittelten i-Werte mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten einen Grundpfeiler der modernen Theorie der Lösungen. Andererseits folgt daraus, dass für alle Elektrolyte ein geringeres Molekulargewicht gefunden werden muss, im selben Verhältnis geringer, als $i > 1$ ist. Prüfen wir nun hierauf unsere Bestimmungen des Molekulargewichts von Elektrolyten im flüssigen Schwefeldioxyd, so ergiebt sich, dass dieselben in drei Gruppen zerfallen:

I. in Elektrolyte, deren Molekulargewicht erheblich grösser (oder deren i erheblich kleiner als 1) ist als das normale, es sind das die anorganischen Salze *KJ, NaJ, RbJ,* NH_4J; *KCNS,* NH_4CNS, ferner die Chloride der primären und sekundären Ammoniumbasen (Mono- und Dimethyl- und Äthylammoniumchlorid, sowie Benzylammoniumchlorid; es ist dies die umfangreichste Gruppe,

II. in Elektrolyte, die ein normales (der chemischen Formel entsprechendes) Molekulargewicht besitzen; hierzu gehören die Chloride der tertiären Ammoniumbasen (9, 15), die Chloride und Bromide der quaternären Ammoniumbasen (10, 11), sowie Trimethylsulfinjodid (18), und

III. in Elektrolyte, deren $i > 1$, deren Molekulargewicht also kleiner als das normale ist; hierzu sind einzig die Jodide des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniums zu zählen.

Hierbei ist zu konstatieren, dass die Verhältnisse in verdünnteren Lösungen (etwa $v = 16$) verwischter werden, indem sämtliche i-Werte mit steigender Verdünnung gegen den Grenzwert $i = 1$ konvergieren. Dass zwischen den einzelnen Gruppen keine scharfe Grenze existiert, sondern ein kontinuierlicher Übergang von einer zur anderen stattfindet, tritt besonders augenscheinlich in homologen Salzreihen auf. Vergleicht man nämlich die primären, sekundären, tertiären und

quaternären Ammoniumsalze untereinander, so bemerkt man, dass der Ersatz des Wasserstoffs (im Ammoniakrest) durch eine Alkylgruppe den i-Wert um einen bestimmten Betrag steigert. Die nachstehende Tabelle eignet sich zum Vergleich, sie enthält die i-Werte der verschiedenen alkylsubstituierten Ammoniumchloride in normalen Lösungen.

	v	i
$N(CH_3)H_3Cl$	1	0·28
$N(CH_3)_2H_2Cl$	1	0·87
$N(CH_3)_3HCl$	1	1·12
$N(CH_3)_4Cl$	1	1·16
$N(C_2H_5)H_3Cl$	1	0·43
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1	0·70
$N(C_2H_5)_3HCl$	1	1·15

Bei grösseren Verdünnungen werden die Unterschiede geringer, wie aus der nachstehenden Tabelle, welche die i-Werte für die $^1/_{16}$-normalen Lösungen enthält, hervorgeht:

	v	i
$N(CH_3)H_3Cl$	16	0·85
$N(CH_3)_2H_2Cl$	16	0·81
$N(CH_3)_3HCl$	16	0·86
$N(CH_3)_4Cl$	16	0·96
$N(C_2H_5)H_3Cl$	16	0·71
$N(C_2H_5)J_2H_2Cl$	16	0·78
$N(C_2H_5)_3HCl$	16	1·06

Dieses liegt daran, dass die i-Werte für diejenigen Salze, welche ein kleines i aufweisen, mit der Verdünnung steigen, während sie für die anderen Salze fallen:

	$i_1 - i_{16}$
$N(CH_3)H_3Cl$	— 0·53
$N(CH_3)_2H_2Cl$	+ 0·01
$N(CH_3)_3HCl$	+ 0·06
$N(CH_3)_4Cl$	+ 0·14
$N(C_2H_5)H_3Cl$	— 0·28
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	— 0·08
$N(C_2H_5)_3C$	+ 0·09

Kehren wir nunmehr zu der obigen Scheidung der Elektrolyte in die drei Gruppen zurück. Es ist augenscheinlich, dass die Typen der ersten Gruppe ($i < 1$) im schärfsten Widerspruch zu der Theorie der Lösungen stehen; einen wenn auch weniger auffallenden Gegensatz zu derselben Theorie weisen auch die Salze der Gruppe II auf ($i = 1$), wobei namentlich die Chloride und Bromide der quaternären Basen, sowie das relativ gut leitende Trimethylsulfinjodid keine Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociation liefern. —

Für die beiden Jodide der Gruppe III war $i > 1$, demnach stellten sie die einzigen Bestätigungen der Theorie dar: als gute Stromleiter müssen sie in Ionen dissociiert sein, ihr Molekulargewicht muss daher unterhalb des normalen Wertes und ihre i-Werte oberhalb 1 liegen. Doch liegen auch hier Widersprüche mit der Theorie vor: die Werte für i sinken mit zunehmender Verdünnung, statt, wie es die Theorie fordert, zu steigen und schliesslich $i = 2$ zu werden. Dieses könnte dadurch erklärt werden, dass beim Lösungsvorgang das Quantum des Lösungsmittels (das Produkt $d \times L$ in der Formel für M) eine Abnahme erfahren hat, bezw. dass ein Teil des Lösungsmittels mit der Substanzmenge s zu einer stabilen chemischen Verbindung zusammmengetreten ist, wenn also eine Association zwischen dem gelösten Stoff und Lösungsmittel Platz gegriffen hätte. Dieser Einfluss, welcher die Werte der beobachteten Molekulargewichte zu vermindern, resp. die i-Werte zu erhöhen strebt, wird umso erheblicher sein, je konzentrierter die Lösungen sind (vergl. S. 584).

Es kann immerhin zugegeben werden, dass in diesem speziellen Lösungsmittel die Gesetze der osmotischen Theorie zu Abweichungen führen könnten, weil zu konzentrierte Lösungen untersucht worden sind, es bleibt aber doch auffallend, warum bei denselben Konzentrationen in wässerigen Lösungen die Forderungen der Theorie mit den Messungsergebnissen sich decken[1]).

Für die beiden Salze der Gruppe III ist es noch notwendig, nachzuschauen, ob sie als Elektrolyte hinsichtlich der i-Werte auch noch in einer anderen Beziehung der Theorie genügen: es müssen ja die nach den osmotischen Methoden gewonnenen i-Werte identisch sein mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten, oder für unsere Elektrolyte muss $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}} = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ sein.

Um eine Prüfung dieser Forderung zu bewerkstelligen, müssen die Werte für μ_∞ bekannt sein; für die fraglichen Salze liegen uns leider keine genauen Daten vor, so dass von einem direkten und quantitativen Vergleich abgesehen werden muss. Wir können aber indirekt eine annähernde Prüfung auf Grund folgender Betrachtungen durchführen: die Jodide $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$ besitzen für eine Verdünnung von $v = 8$ die Werte $i = 1{\cdot}18$, bezw. $i = 1{\cdot}17$; darnach wären 18 %, bezw. 17 % der Gesamtmenge in die Ionen zerfallen. Da nun die elektrische Leitfähigkeit der beiden Salze bei dieser Verdünnung $\mu_8 = 83{\cdot}1$, bezw.

[1]) Vergl. auch van't Hoff, Vorlesungen I, 119. — Noyes, Diese Zeitschr. **16**, 136 (1895); **26**, 709 (1898). — Archibald, Elektrochem. Zeitschr. **6**, 89 (1899).



$\mu_8 = 90{\cdot}2$ beträgt, so müssten bei vollständiger Dissociation, also für $i = 2$ und $v = \infty$, die Grenzwerte der Leitfähigkeit das Sechsfache der Werte von μ_8 annehmen, also $\mu_\infty = 500$, bezw. 540 erreichen, ein Resultat, welches wenig wahrscheinlich sein dürfte, wenn wir uns erinnern, dass die elektrische Leitfähigkeit derselben Salze bei $v = 1024$ Litern nur 157·3 und 154·7 ist.

Das allgemeine Ergebnis dieser Diskussion der Daten für die Molekulargewichte im flüssigen Schwefeldioxyd geht dahin, dass die erhaltenen i-Werte: a. für die meisten Elektrolyte nicht einmal dem Sinne nach den theoretischen Forderungen genügen, indem (bei $i < 1$) das Molekulargewicht grösser, als das normale ist, b. die wenigen Stoffe, die einen qualitativen Anschluss an die Theorie zeigen (d. h. wo $i > 1$ ist), keine Übereinstimmung (der Grösse nach) zwischen $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$ und $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ wahrnehmen lassen.

Muss demnach zugestanden werden, dass nach den bisherigen Messungsergebnissen die Elektrolyte in flüssigem SO_2 weder in qualitativer, noch in quantitativer Beziehung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie im Einklang stehen, so ergiebt sich andererseits beim Vergleich der Leitfähigkeitskurven (Fig. 2) mit den i-Kurven (Fig. 18), dass zwischen diesen beiden Grössen: der Leitfähigkeit und dem i-Wert, ein unverkennbarer Parallelismus besteht, indem diejenigen Salze, welche eine höhere Leitfähigkeit zeigen, auch einen grösseren i-Wert besitzen. Das zeigt sich schon in der Zunahme des i-Wertes in den Ammoniumderivaten (Tabelle S. 581), welche mit der Zunahme der Leitfähigkeit Hand in Hand geht; allgemeiner noch geht es aus der folgenden Tabelle hervor, welche die Leitfähigkeits- und die i-Werte für $^1/_8$ normale Lösungen enthält:

	μ_8	i_8
$N(C_2H_5)H_3Cl$	3·26	0·68
$N(C_7H_7)H_3Cl$	5·6	0·72
$N(CH_3)H_3Cl$	7·4	0·62
$N(CH_3)_2H_2Cl$	9·0	0·82
NH_4CNS	9·2	$>$ 0·40
$N(CH_3)_3HCl$	10·2	0·96
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	10·9	0·76
$N(C_2H_5)_3HCl$	16·0	1·05
$KCNS$	$>$ 17·5	0·68
NaJ	$>$ 29·9	$>$ 0·57
NH_4J	$>$ 35·8	$<$ 0·71
KJ	35·6	0·74

	μ_8	i_8
$S(CH_3)_3J$	73·6	1·06
$N(CH_3)_4Cl$	78·6	1·03
$N(CH_3)_4Br$	79·9	0·97
$N(CH_3)_4J$	83·1	1·18
$N(C_2H_5)_4J$	90·2	1·17

Es entsteht nunmehr die Frage: wodurch können jene Widersprüche zwischen den Ergebnissen des Experiments und den Forderungen der Theorie der elektrolytischen Dissociation hervorgerufen und erklärt werden?

Nehmen wir den krassesten Fall voraus, d. h. die Thatsache, dass die Meistzahl der untersuchten Salze nicht einmal qualitativ dem Arrheniusschen Satz gehorcht. Die Salze sind Stromleiter, folglich müssen sie zu einem gewissen Grade in Ionen dissociiert sein, es muss für sie also $i \geqq 1$ sein, — statt dessen erhalten wir die Werte $i = 0·5$ bis 1·0. Für die Berechnung von i diente uns die Formel $i = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$; es kann daher folgendes eingetreten sein:

1. $M_{\text{ber.}}$ ist zu klein, d. h. das nach der chemischen Formel berechnete Molekulargewicht entspricht nicht dem Zustande des Salzes im flüssigen SO_2; an Stelle der monomolekularen Salze müssten wir polymere Molekeln derselben in die Rechnung einführen, um zum normalen i-Werte zu gelangen;

2. $M_{\text{beob.}}$ ist zu gross; zur Ermittelung von $M_{\text{beob.}}$ diente uns die Formel $M = \frac{E.s.100}{d.L.\vartheta}$, — wollen wir dieselbe analysieren, um zu erfahren, durch welchen der Faktoren eine Steigerung des M-Wertes erfolgen könnte: nimmt s zu, so wächst auch proportional ϑ, lassen wir $L.d$ (die Menge des Lösungsmittels) wachsen, so muss ϑ im umgekehrten Verhältnis hierzu abnehmen, — also in beiden Fällen heben sich die Wirkungen auf, und M bleibt intakt; würde dagegen durch den Lösungsvorgang das Produkt $d.L$ eine Abnahme erfahren, indem z. B. ein Teil des Lösungsmittels mit der Substanzmenge s zu einer stabilen chemischen Verbindung zusammengetreten wäre, so müsste hierdurch ϑ gesteigert und M vermindert, d. h. ein kleines M erhalten werden, — wir haben aber gerade das Umgekehrte, ein zu grosses M, beobachtet. Um von dem zu gross gefundenen M zum normalen Wert zu gelangen, müssten wir uns entweder $d.L$ vermehrt denken, — eine etwaige Vermehrung der eingewogenen Menge des Lösungsmittels beim Lösungsprozess hat aber vorläufig keine physikalische Deutung, — oder wir müssten uns ϑ erhöht denken, d. h. die Siedepunktserhöhung ist beim

Versuch zu klein ausgefallen, was eine Folge von Polymerisation sein kann, dann aber unter Punkt 1. fällt, — oder wir müssten uns E verkleinert denken, d. h. der bei der Berechnung angewandte Wert für die Konstante E ist zu gross. Hiermit ist die prinzipiell wichtige Frage angeregt worden, ob die Konstante E thatsächlich a. für alle Konzentrationen ein und desselben Elektrolyten, und b. für verschiedene Elektrolyte — als unveränderlich angesehen werden darf?

Da $E = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{W}$, so geht diese Frage in die andere Form über: ändert sich die Verdampfungswärme W eines Lösungsmittels je nach der Konzentration und Natur des gelösten Stoffes, oder bleibt sie, der stillschweigenden Voraussetzung entsprechend, konstant? Da experimentelle Daten über die direkte Bestimmung der latenten Verdampfungswärme von Salzlösungen uns nicht vorlagen, so wollen wir die Frage auf folgendem Wege zu lösen versuchen. Die Salze lösen sich in flüssigem Schwefeldioxyd bei seinem Siedepunkt unter erheblicher Wärmeentwickelung (S. 589); zur Verdampfung solcher Lösungen werden daher grössere Wärmemengen erforderlich sein, als zur Verdampfung des reinen Lösungsmittels, wobei die Wärmemengen variieren werden je nach der Konzentration und Natur des aufgelösten Stoffes, indem die Wärmetönung beim Lösen von diesen beiden Faktoren bedingt wird. Für eine Veränderlichkeit, bezw. Erhöhung der Verdampfungswärme von Lösungen in SO_2 spricht auch der Umstand, dass zwischen der latenten Verdampfungswärme, Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung ein Parallelismus besteht (vgl. S. 561 ff.), — für Salzlösungen, bezw. Gemische, die Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung aber grösser ist, als für die reinen Lösungsmittel, folglich rückwärts geschlossen werden muss, dass dann auch die Verdampfungswärme grösser sein wird. Die Ergebnisse der Siedepunktsmethode liefern ihrerseits zahlreiche Bestätigungen zu unserer Annahme; aus den Messungen von Beckmann, Fuchs und Gerhardt[1]), sowie von Bernhard[2]) ergiebt sich unzweideutig, dass die nach der Siedepunktsmethode ermittelten Daten für die latente Verdampfungswärme ein und desselben Lösungsmittels sowohl mit der Konzentration, als auch mit der Natur des gelösten Stoffes schwanken, wobei Abweichungen bis zu 40 % vorkommen können (z. B. Benzil in Normalbuttersäure, vgl. Bernhard). — Fassen wir das Gesagte zusammen, so re-

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 473 (1895).

[2]) Dissertation Giessen 1897.

sultiert, dass unsere Annahme von der Veränderlichkeit der latenten Verdampfungswärme des Lösungsmittels, je nach der Natur und Konzentration des gelösten Stoffes, sehr wahrscheinlich sein dürfte. Würde also im Falle des Schwefeldioxyds die Verdampfungswärme seiner Lösungen thatsächlich grösser sein, als für das reine Lösungsmittel ermittelt worden war, so müsste andererseits für E ein Wert resultieren, der kleiner wäre als der Wert $E = 15{\cdot}0$, — folglich hätten wir bei unseren Berechnungen des Molekulargewichts $M_{\text{beob.}}$ einen zu grossen Wert benutzt und dadurch ein zu grosses Molekulargewicht erhalten.

Von vornherein ist die Möglichkeit zuzugeben, dass jeder der diskutierten Faktoren in Aktion treten kann, um die experimentell nachgewiesenen Anomalien hervorzurufen; wir glauben jedoch zu der Behauptung berechtigt zu sein, dass der letztere (die Veränderlichkeit des E-Wertes, bezw. der latenten Verdampfungswärme[1]) eine weniger hervortretende Rolle spielt, als speziell die erstgenannten Faktoren, d. h. die Polymerisation und Association. Im nachstehenden wollen wir daher nur diese beiden einer Betrachtung unterwerfen.

1. Die Annahme einer Polymerisation der Salzmolekeln im flüssigen Schwefeldioxyd muss zuerst von der chemischen Seite aus diskutiert werden. Die untersuchten Salze waren die Chloride, Bromide und Jodide, sowie Sulfocyanide teils der Alkalimetalle, teils des Ammoniums und der alkylsubstituierten Ammoniumbasen, teils des Trimethylsulfoniums; die grössten Molekulargewichte (also den höchsten Grad der Polymerisation) hatten wir nun beobachtet sowohl beim KJ, NaJ, RbJ, als auch beim $KCNS$, NH_4CNS, $N(CH_3)H_3Cl$, $N(C_2H_5)H_3Cl$, $N(C_7H_7)H_3Cl$. Für Jod ist die Tendenz zur Addition und Bildung von Polyjodiden bekannt, es könnte daher ein Zusammentritt von mehreren Molekeln der Jodide zu einer komplexen Molekel zugegeben werden. Die gleiche Möglichkeit kann auch für die Rhodanide zugestanden werden, da in denselben mehrwertige Atome (S, N, C) vorkommen. Analog dem Jod müssen wir auch das Chlor als mehrwertig ansehen, obgleich den Chloriden kein so ausgesprochener Trieb zur Polymerisation zuzusprechen sein dürfte, wie den Jodiden.

Positiver gestaltet sich aber das Problem, wenn wir die anderen Lösungsmittel zum Vergleich heranziehen, bezw. das Verhalten der Salze in den organischen und auch den anorganischen dissociierenden Lösungsmitteln diskutieren. Hierbei müssen wir folgendes konsta-

[1]) Eine experimentelle Verfolgung dieser Hypothese behalten wir uns vor.



tieren: binäre Salze (etliche Chloride, Jodide etc. der Alkalimetalle) zeigen in Äthylalkohol[1]), im normalen Propylalkohol[2]), im Amylalkohol[3]) eine deutliche Tendenz zur Bildung von polymeren Molekeln; dieselben Salze geben ein doppeltes Molekulargewicht auch in Essigsäure[4]), — Salzsäure und Trichloressigsäure liefern Doppelmolekeln in Ameisensäure[5]). Trotz ausgesprochener elektrolytischer Dissociation geben die Salze in Pyridin und Benzonitril[6]) polymere, bezw. normale Molekulargewichte; polymere Molekeln existieren auch in den Lösungen von Nitrobenzol[7]) und Urethan[8]), während in dem guten Ionisierungsmittel Aceton[9]) die Elektrolyte das normale Molekulargewicht aufweisen.

Hieraus ergiebt sich der allgemeine Schluss, dass die Elektrolyte in den organischen dissociierenden Lösungsmitteln (Alkoholen, Säuren, Ketonen, Nitrilen, Nitrokörpern, Amidoderivaten) eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von associierten (polymeren) Molekeln besitzen, mit anderen Worten, dass in solchen Lösungen keine Identität der i-Werte besteht, falls dieselben einerseits nach den osmotischen Methoden, andererseits aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt worden sind.

Dass in den anorganischen Ionisierungs- und Lösungsmitteln die gleichen Polymerisationserscheinungen sich nachweisen lassen, sollen die folgenden Thatsachen illustrieren: im flüssigen Ammoniak[10]) zeigen Nichtelektrolyte, sowie binäre Elektrolyte die Tendenz, in höheren Konzentrationen sich zu associieren, bezw. in polymere Molekeln überzugehen; im flüssigen N_2O_4[11]) geben Salpetersäure, Trichloressigsäure u.s.w. bei höheren Konzentrationen oft ein doppelt so hohes Molekulargewicht;

---

[1]) Woelfer, Diese Zeitschr. **15,** 510 (1894). — Cohen, Diese Zeitschr. **25,** 1 (1898). — Jones, Diese Zeitschr. **31,** 114 (1899).

[2]) Schlamp, Diese Zeitschr. **14,** 272 (1894).

[3]) Andrews und Ende, Diese Zeitschr. **17,** 136 (1895).

[4]) Zannovich-Tessarin, Diese Zeitschr. **19,** 251 (1896). — Beckmann, Diese Zeitschr. **6.** 450 (1890).

[5]) Zannovich-Tessarin, loc. cit.

[6]) Werner. Zeitschr. f. anorg. Chemie **15,** 18. 31. — Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3,** 469. — Speransky, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **32,** 803.

[7]) Kahlenberg-Lincoln, Journ. Physik. Chem. **3,** 29 (1899).

[8]) Castoro, Diese Zeitschr. **29,** 384 (1899).

[9]) Dutoit-Friderich, Bull. Soc. Chim. (3) **19,** 321.

[10]) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **20,** 841 (1898).

[11]) Bruni und Berti, Gazz. chim. Ital. **30,** II, 151 (1900). Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen sind bisher nicht gemacht worden, wir vermuten aber, dass auch das N_2O_4 ein dissociierendes Medium sein wird.

für wässerige Lösungen der Elektrolyte sind zahlreiche Fälle von polymeren Molekeln und polymeren Ionen bekannt[1]), es sei nur an die Polymerie der Kadmiumsalze, der Zinksalze, der Quecksilbersalze, sowie der Salze des Magnesiums, Eisens, Kupfers erinnert, es sei betont, dass auch binäre Salze, z. B. Silbernitrat, ebenfalls in konzentrierten Lösungen als polymere Molekeln existieren können (Ostwald[1]). — Es liegt also die Thatsache vor, dass auch in anorganischen Solvenzien die Elektrolyte zu polymeren Molekeln zusammentreten.

Formulieren wir kurz diese Ergebnisse aus dem Studium der organischen und anorganischen dissociierenden Lösungsmittel, so müssen wir sagen, dass die Polymerie der Elektrolyte in Lösungen eine weit verbreitete Thatsache ist, infolgedessen erscheint auch die Annahme von polymeren Salzen im flüssigen Schwefeldioxyd als keine unberechtigte und unwahrscheinliche. Gerade die Häufigkeit des Vorkommens von Polymerie der Elektrolyte in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, sowie bei den verschiedenartigen Salztypen und Elektrolyten legt die Annahme nahe, dass die Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte — anstatt den Ausnahmefall zu bilden — das normale Phänomen ist, dass in Lösungen alle Elektrolyte erst als polymere Molekeln existieren, wobei je nach der Natur des Elektrolyten und je nach dem chemischen Typus des Lösungsmittels die Depolymerisation bei verschiedener Konzentration beginnen kann.

2. Als zweite mögliche Ursache für die Widersprüche der ermittelten i-Werte gegenüber den theoretisch geforderten hatten wir die Wechselwirkung zwischen den gelösten Elektrolyten, bezw. zwischen den Ionen und dem dissociierenden Medium hingestellt. Die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit solcher komplexen Associationsprodukte ist theoretischerseits von den hervorragendsten Vertretern der Wissenschaft im allgemeinen zugelassen worden[2]). Was speziell die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd betrifft, so möchten wir zur praktischen Unterstützung dieser Ansicht von der Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel an folgende Thatsachen erinnern. Zu allererst ist es die Farbenänderung, welche

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 638 (1887). — Walden, Diese Zeitschr. **1**, 536 (1884). — Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 200 (1897). — Calame, Diese Zeitschrift **27**, 404 (1898). — Wershoven, Diese Zeitschr. **5**, 481 (1894) — Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 460 (1890). — Jones-Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900). — Bose-Ogg, Zeitschr f. Elektrochemie **5**, 163. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, 604. 611. 617 (1893).

[2]) Vergl. die ausführlichen Litteraturhinweise oben S. 539.



auftritt, wenn Elektrolyte (und Nichtelektrolyte) im flüssigen SO_2 gelöst werden: so sind alle Lösungen von Jodiden intensiv gelb gefärbt, — diese Farbe kommt aber z. B. weder dem KJ als solchem, noch dem Jodion, noch dem K-Ion zu, es sei denn, dass man die Annahme mache, ein in Wasser farbloses Ion könne (bei gleicher Molekulargrösse) in einem anderen Lösungsmittel als ein gefärbtes Ion auftreten. Dagegen kennen wir die Thatsache, dass das SO_2 mit vielen Salzen und Verbindungen sich associiert und dabei gefärbte Produkte liefert, die mehr oder weniger beständig sind: mit Aluminiumchlorid entsteht eine rötliche Flüssigkeit $AlCl_3.SO_2$[1]), mit Phenol ein Additionsprodukt[2]), mit Ammoniak und Amiden[3]) liefert es gelb gefärbte Verbindungen u. s. w. Mit Elektrolyten (Salzen) entstehen ähnliche Associationsprodukte, die zum Teil sogar in wässerigen Lösungen beständig sind, so z. B. mit Metalljodiden[4]) und Uransäure[5]). Es liegen hiernach greifbare Beweise für die Existenz solcher Associationsprodukte zwischen Salz und Lösungsmittel vor.

Neben diesem chemischen Moment möchten wir noch auf einen physikalischen Faktor hinweisen, der ebenfalls zur Bestätigung der Annahme einer Association von gelöstem Stoff und Lösungsmittel herangezogen werden kann: die Salze lösen sich im flüssigen Schwefeldioxyd unter bedeutender Wärmeentwickelung, — dies erhellt sowohl aus dem negativen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit (vergl. S. 552), als auch aus einigen direkten Messungen, die von uns beim Siedepunkt angestellt worden sind.

Die Annahme einer Aggregation von Molekeln in der Lösung findet schliesslich eine Stütze auch in der Thatsache, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, welches eine einfache Konsequenz des so wohl begründeten Massenwirkungsgesetzes bildet, für Salzlösungen keine Geltung besitzt; eine rechnerische Verfolgung dieses Gedankens erfordert die Aufstellung spezieller Hypothesen über die Zusammensetzung und den Zerfall dieser Molekularaggregate und fällt daher ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Resumieren wir nunmehr das oben Dargelegte, so kommen wir zu

---

[1]) Adrianowky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **11**, 116.

[2]) Hölzer, Journ. f. prakt. Chemie (2) **25**, 463.

[3]) Schumann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 43. — Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 376. — André, Compt. rend. **130**, 1714 (1900).

[4]) Péchard, Compt. rend. **130**, 1188. — Berg, Bull. Soc. Chim. (3) **23**, 499. — Volhard, Bull. Soc. Chim. **23**, 673 (1900).

[5]) Kohlschütter, Lieb. Ann **311**, 1 (1900).

dem Schluss, dass theoretische und experimentelle Gründe sowohl für die Möglichkeit, als auch Wahrscheinlichkeit 1. der Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd, 2. der Association von Molekeln des Elektrolyten mit einer gewissen Molekelzahl des Lösungsmittels sprechen; hieraus folgt weiter, dass die oben dargelegten Anomalien in den i-Werten eine vorläufige Erklärung gefunden haben. Die Frage, welche hieran geknüpft werden könnte, welcher von den beiden Faktoren die Hauptursache der Anomalien darstellt, oder ob beide Faktoren gleichmässig die abnormen Werte beeinflusst haben, muss offen bleiben, da wir noch nicht über die experimentellen Daten verfügen, um eine Entscheidung darüber zu treffen und messend darzuthun. Ein ungefähres Bild von dem Grade der sich vollziehenden Aggregation, bezw. Association der Molekeln können wir uns folgenderart verschaffen. Wir stellen uns die Frage: welchen minimalsten Wert erreicht i in unseren Lösungen, bezw. aus wie vielen Molekeln kann sich bei höchster Konzentration eine komplexe Molekel bilden? Während bei der elektrolytischen Dissociation wir nach dem maximalen Wert von i forschen, den Grad der höchsten Dissociation zu ermitteln trachten, wollen wir hier den Grad der höchsten Aggregation eruieren. Ist man im ersten Fall, wegen der ungenügenden Genauigkeit der Bestimmungen, an dem Studium der sehr verdünnten Lösungen (höchste Dissociation) leider verhindert, so liegt im gegebenen Fall die Beschränkung wiederum in dem Umstand, dass für allzu konzentrierte Lösungen die van't Hoffschen Gesetze nicht mehr genau gelten, ihre Anwendung daher zu falschen Resultaten führen kann. (Diesem Umstand kann man z. B. die Thatsache zuschreiben, dass in konzentrierten Lösungen das Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt und bei bedeutenden Konzentrationen sogar den normalen Wert erreichen kann (vergl. S. 572, 573). In der folgenden Tabelle sind für normale Lösungen die Werte $\frac{1}{i}$, d. h. die Minimalwerte für die Anzahl Molekeln des gelösten Salzes, welche zu einer Molekel zusammentreten, für die am meisten associierten Salze zusammengestellt (wobei $v = 1$, vergl. Tab. auf S. 579).

Aus den angeführten Zahlen, welche die unteren Werte darstellen, geht hervor, dass in einigen Fällen wahrscheinlich Komplexe aus wenigstens vier Salzmolekeln sich bilden. Eine genaue Entscheidung über die Zusammensetzung derselben kann natürlich auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

	$\frac{1}{i}$
$N(CH_3)H_3Cl$	3·57
NH_4CNS	3·45
NH_4J	2·44
$KCNS$	2·44
KJ	2·38
$N(C_2H_5)H_3Cl$	2·27
$N(C_7H_7)H_3Cl$	2·27
RbJ	1·92
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1·43
$S(CH_3)_3J$	1·19
$N(CH_3)_2H_2Cl$	1·15

Zum Schluss seien noch einige Bemerkungen der quantitativen Beziehung gewidmet, die zwischen den aus der elektrischen Leitfähigkeit und den nach der Siedemethode ermittelten i-Werten für die Elektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd uns entgegentritt. Nach der Theorie ist $i = 1 + \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{beob.}}}$. Wir haben aber gesehen, dass selbst für unsere besten Elektrolyte eine Identität beider i-Werte nicht stattfindet (die aus der Leitfähigkeit ermittelten i-Werte sind stets grösser als eins, während die nach der Siedemethode für dieselben Salze gemessenen Werte zwischen $i < 1$, $i = 1$ und $i > 1$ schwanken). Hieran knüpft sich nun die prinzipiell wichtige Frage: welche von den beiden Methoden kann als das zutreffende Mass der Dissociation gelten?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir daran erinnern, dass nach Arrhenius (vergl. oben) der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{t - t_0}{t_0(K - 1)} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist, oder für binäre Elektrolyte, wie in unserem Fall, wenn $K =$ ist

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

Es ist leicht zu ersehen, dass diese Forderung der elektrolytischen Dissociationstheorie in allen denjenigen Fällen zutreffen wird, wo der binäre Elektrolyt einzig und allein der elektrolytischen Dissociation unterliegt. Thatsächlich zeigt sich nun, dass in verdünnten wässerigen Lösungen solches zutrifft, und die nach den verschiedenen Methoden bestimmten i-Werte beste Übereinstimmung zeigen. Dieses Zusammenfallen der i-Werte muss jedoch sofort aufhören, falls eine Molekularaggregation (Polymerie, Association) in der Lösung existiert, da alsdann neben der elektrolytischen Spaltung in Ionen noch eine Spaltung der komplexen Molekeln in einfachere eintreten kann: in diesem Fall wer-

den die nach den osmotischen Methoden und nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelten Daten für α eine Diskrepanz aufweisen, deren Sinn nach den bisherigen Erfahrungen derart ist, dass die nach der letzteren Methode gewonnenen Werte stets positiv sind, während die nach den osmotischen Methoden (z. B. nach der Siedepunktsmethode) ermittelten Daten sowohl einen negativen Wert, als auch den Nullwert, bezw. einen positiven Wert annehmen können: ist die Polymerie des Elektrolyten prävalierend, dann wird α negativ sein, ist die elektrolytische Dissociation vorherrschend, dann ist α positiv, halten sich der Polymerisationsgrad und die Ionenspaltung das Gleichgewicht, so wird $\alpha = 0$. Während in wässerigen Lösungen der zweite Fall (positives α) als der normale beobachtet worden ist, haben wir im Schwefeldioxyd alle drei Möglichkeiten nachgewiesen, wobei vorwiegend das Auftreten eines negativen α-Wertes bemerkt werden konnte. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der Betrag einer etwaigen Polymerisation des Elektrolyten in wässerigen Lösungen nur gering sein kann, — vollends wenn wir die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen α- (bezw. i-) Werte berücksichtigen jedenfalls nicht grösser, als der den osmotischen Methoden anhaftende Fehler; dagegen kann er erheblich genug sein, um bei den feineren und über ein grosses Konzentrationsgebiet anwendbaren Leitfähigkeitsmessungen sich geltend zu machen und dadurch die Abweichungen, wie sie z. B. bei Anwendung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zu Tage treten, herbeizuführen. Hieraus folgt ferner, dass die wässerigen Lösungen den denkbar einfachsten Fall und das günstigste Versuchsmaterial im Sinne der Anwendbarkeit und Prüfung der elektrolytischen Dissociationstheorie darbieten, — zeigen doch thatsächlich alle anderen dissociierenden Lösungsmittel, infolge einer weit grösseren Komplikation und Mannigfaltigkeit der gleichzeitig verlaufenden Phänomene, viel weniger Neigung, den Forderungen der Theorie sich anzupassen. Greifen wir unsere Lösungen im Schwefeldioxyd heraus, so können in konzentrierteren Lösungen die Phänomene der Association die Wirkung der Dissociationsphänomene überkompensieren; mit steigender Verdünnung tritt eine Zunahme der elektrolytischen Dissociation auf, gleichzeitig vollzieht sich aber eine Dissociation der associierten (komplexen) Molekeln in einfachere (elektrisch neutrale); neben der Spaltung der monomolekularen Salzmolekeln in zwei Ionen ist aber noch die elektrolytische Spaltung der komplexen Molekel in einfache oder komplexe Ionen möglich; mit wechselnder Konzentration verschiebt sich das gegenseitige Verhältnis beider Dissociationsphänomene, doch auch die Art der Ionen und deren Beweglich-

keit erleidet eine Veränderung je nach der Konzentration der Lösung. In einem solchen Fall werden die osmotischen Methoden uns kein Mass der elektrolytischen Dissociation abgeben: wir haben ja konstatiert, dass ungeachtet der vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit die Siedepunktsmethode für den Dissociationsgrad α einen negativen Wert ergab; da uns aber auch die Natur der Association und der anfängliche Associationsgrad der gelösten Molekeln unbekannt sind, so können die osmotischen Methoden leider auch kein eindeutiges Bild der Dissociation überhaupt geben. Für die Ermittelung des Grades der elektrolytischen Dissociation verbleibt also nur die Methode der elektrischen Leitfähigkeit. Wenn nun bereits in wässerigen Lösungen und selbst für hohe Verdünnungen die elektrische Leitfähigkeit nicht durchweg als ein genaues Mass für den Grad der elektrolytischen Dissociation angesehen werden darf[1]), so scheint die Folgerung berechtigt zu sein, dass im Hinblick auf die eben dargelegten verwickelten Dissociationsphänomene in Schwefeldioxydlösungen auch diese Messmethode mit Vorsicht zu behandeln und ihre Ergebnisse vorläufig nur als annähernde Schätzungen zu verwerten sind.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die allgemeinsten Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Das reinste Schwefeldioxyd besitzt im flüssigen Zustand eine Leitfähigkeit, welche der des flüssigen Wassers und des flüssigen Ammoniaks nahe steht; diese Leitfähigkeit ist nach Analogie mit den beiden letztgenannten Lösungsmitteln einer elektrolytischen Spaltung in $SO^{\cdot\cdot} + O''$, resp. in $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,O''$ zuzuschreiben.

2. Das verflüssigte Schwefeldioxyd ist ein Lösungsmittel für viele (binäre) anorganische Salze und die meisten Salze organischer Basen, wie auch für organische Körper verschiedener Klassen, — die Auflösung vollzieht sich oft unter auffallender Farbenänderung.

3. Die Lösungen der Salze im flüssigen Schwefeldioxyd leiten gut den elektrischen Strom: manche von ihnen besitzen ein grösseres Leit-

[1]) Nernst, Theoret. Chemie 466 (1898). — van't Hoff, Vorlesungen II, 61 (1899). — Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 406 (1899). — Cohen, Diese Zeitschr. **25**, 1ff. (1898). — van Laar, Diese Zeitschr. **25**, 79ff. (1898). — Jahn, Diese Zeitschr. **33**, 545 und **35**, 9 (1900); **36**, 453 (1901). — Arrhenius, Diese Zeitschr. **28**, 333 (1999); **36**, 28 (1901). — Noyes, Diese Zeitschr. **26**, 707 (1898). — Sand, Diese Zeitschr. **36**, 499 (1901). — Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 471 (1901). — Bancroft, Diese Zeitschr. **31**, 188 (1899).

vermögen als wässerige Lösungen derselben Salze bei gleicher Temperatur und Konzentration, andere dagegen ein erheblich geringeres.

4. Die für wässerige Salzlösungen in Bezug auf das Leitvermögen gültigen einfachen Gesetze lassen sich zum grössten Teil nicht auf die Lösungen im flüssigen Schwefeldioxyd übertragen, und zwar: weder das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen (wenigstens im Gebiet der in Betracht gezogenen stärkeren Konzentrationen), noch das Gesetz, nach welchem die molekulare Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung einer Grenze nachweisbar zustrebt, noch die Regel, nach welcher die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung für alle gelösten (binären) Salze gleich sein soll, noch schliesslich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, die einfache und notwendige Konsequenz des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes. Dagegen passen sich die Rudolphische und die van't Hoffsche Formel der Erfahrung ziemlich gut an, wenn man von den schlechten Elektrolyten absieht, wo auch diese Formeln versagen. Die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Leitfähigkeitswerten sind allerdings zum Teil den für wässerige Lösungen statuierten analog, aber auch hier finden sich krasse Widersprüche mit dem Verhalten der wässerigen Lösungen.

5. Einige Salze sind im stande, komplexe Verbindungen zu liefern, was sowohl durch Löslichkeitsvermehrung, als auch durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurde; im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen weisen diese komplexen Verbindungen ein grösseres Leitvermögen als ihre Muttersubstanzen auf.

6. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur, welche in dem ganzen zugänglichen Temperaturintervall vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt des Schwefeldioxyds ausgeführt worden ist, ergab, dass die molekulare Leitfähigkeit der Salze mit der Temperatur zunächst zunimmt (nach einer parabolischen Gleichung), bei einer bestimmten, von der Natur des gelösten Salzes und von seiner Konzentration abhängigen Temperatur ein Maximum erreicht, um dann abzufallen und schliesslich bei der kritischen Temperatur zu verschwinden. Aus den darauf bezüglichen oben dargelegten Einzelheiten geht hervor, dass die SO_2-Lösungen, ebenso wie in Bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration, auch in Bezug auf den Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit ein eigenartiges Verhalten besitzen, indem das, was in wässerigen Lösungen zu den Ausnahmen gehört, hier die Regel bildet; so die Veränderlichkeit des Temperaturkoëffizienten selbst in Abhängigkeit von der Temperatur, Konzentration und schliesslich auch von der Natur

des Salzes, das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit und das Vorwalten der negativen Temperaturkoëffizienten; aus dem letzteren Umstand ist darauf geschlossen worden, dass die Neutralsalze bei ihrer Dissociation in Ionen im flüssigen Schwefeldioxyd Wärme entwickeln müssen.

7. Das durch bei höherer Temperatur angestellte Versuche nachgewiesene Verschwinden der Leitfähigkeit im kritischen Punkt, trotzdem die gelösten Elektrolyte auch oberhalb desselben gelöst bleiben, führt uns zu der allgemeinen Erkenntnis, dass die elektrische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorrufende elektrolytische Dissociation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft sind.

8. Diese Erkenntnis lässt weiter die Frage entstehen, welche Faktoren es sind, die die notwendige und ausreichende Bedingung für das Auftreten der Ionenspaltung und der Leitfähigkeit bilden. Diese Frage findet ihre Beantwortung darin, dass neben der Dielektrizitätskonstante (Thomson und Nernst), dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen im Lösungsmittel (Brühl), der Medialenergie (resp. ihrer Funktionen: der spezifischen, Verdampfungs- und Schmelzwärme) des Lösungsmittels (Brühl) und seinem Associationsgrad (Crompton, Dutoit), es die Oberflächenspannung ist, gemessen durch die gehobene Molekelzahl, welche die Grösse der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels direkt bestimmt. Diese Beziehung findet ihren Ausdruck und ihre Bestätigung sowohl darin, dass beide Grössen: die Oberflächenspannung und die Leitfähigkeit, bei der kritischen Temperatur verschwinden, als auch darin, dass von verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln diejenigen, welche ein bedeutendes Ionisierungsvermögen besitzen, durchweg auch grosse Oberflächenspannung aufweisen, was an der Hand der Tabellen S. 561, 563 deutlich nachgewiesen wird. Jedoch musste dieser Satz dahin eingeschränkt werden, dass eine absolute Proportionalität der dissociierenden Kraft mit der Oberflächenspannung (und auch der Dielektrizitätskonstante, Verdampfungswärme u. s. w.) insofern von vornherein ausgeschlossen erscheint, weil diese Grössen in verschiedenem Masse erstens von der Temperatur, zweitens aber auch von der Natur des gelösten Elektrolyts abhängig sind.

9. Auf Grund der Berechnung ist die molekulare Siedepunktserhöhung im flüssigen Schwefeldioxyd zu 15·0 bestimmt worden, und dieser Wert durch Molekulargewichtsbestimmungen an einigen Nichtelektrolyten gut bestätigt gefunden. Umgekehrt konnte daraus geschlossen werden, dass sich die Nichtelektrolyte im flüssigen Schwefeldioxyd normal verhalten, d. h. normale Molekulargrössen aufweisen.

10. Hiergegen zeigen die Elektrolyte (Salze), entgegen der Theorie und der Erwartung, durchweg zu hohe Molekulargewichte, in den meisten Fällen sogar höhere, als die normalen, während die Theorie für dissociierte Körper kleinere Molekulargewichte, entsprechend dem Zerfall der Verbindung in ihre Bestandteile, verlangt. Dabei hat sich gezeigt:

1. dass die i-Werte (d. h. die Werte für die Anzahl Molekeln, welche aus einer Molekel des gelösten Salzes entstehen) für diejenigen Salze, welche grössere Molekulargewichte als die normalen besitzen, mit der Verdünnung steigen, während sie bei den anderen (welche den Forderungen der Dissociationstheorie sich scheinbar fügen) mit fortschreitender Verdünnung abnehmen; in beiden Gruppen streben die i-Werte dem Werte 1 zu;

2. dass diejenigen Salze, welche grössere Leitfähigkeit besitzen, auch grössere i-Werte aufweisen und umgekehrt.

11. Um die Thatsache der grösseren Molekulargewichte mit der Theorie zu vereinigen, wurde angenommen, dass ausser der elektrolytischen Dissociation auch eine (nichtelektrolytische) Association in Lösungen des flüssigen Schwefeldioxyds Platz greift, — eine Annahme, welche ihrerseits die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes zu erklären im stande ist. Weiter wurde nahe gelegt, dass diese Association a. zwischen den einzelnen Salzmolekeln (Polymerisation), und b. unter der Mitwirkung des Lösungsmittels stattfindet, indem mehrere Molekeln des Salzes mit einer oder mehreren Molekeln des Lösungsmittels zu einer komplexen Molekel zusammentreten, welche ihrerseits Ionen abzuspalten im stande ist (direkt oder nach vorherigem Zerfall in die Bestandteile). In der That scheint eine derartige Hypothese nicht nur mit den allgemein verbreiteten Anschauungen über die Konstitution der Lösungen im besten Einklang zu stehen, sondern auch in unserem speziellen Fall sehr gut sowohl dem chemischen Charakter des Lösungsmittels (Existenz komplexer Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen auch in wässeriger Lösung), als auch den physikalischen Eigenschaften der SO_2-Lösungen (Farbe, Wärmeentwickelung beim Lösungsprozess) sich anzupassen.

12. Die im flüssigen Schwefeldioxyd auftretenden Erscheinungen scheinen ein Prototyp für das allgemeine Verhalten der Elektrolyte in (nichtwässerigen) Lösungen zu repräsentieren.

Riga, Polytechnikum, 12. März 1901.

Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung. II.[1])

Von

G. Bodländer und **R. Fittig.**

1. Man kann solche Verbindungen, welche durch Addition von zwei für sich existenzfähigen Verbindungen entstehen, allgemein als Doppelverbindungen bezeichnen. Hittorf hatte gezeigt, dass ein Teil von diesen Doppelverbindungen auch in ihren Lösungen so gut wie gar nicht gespalten werden, während andere praktisch vollständig in die Einzelverbindungen zerfallen. Die ersteren, als deren Typus die Ferrocyanide oder die Platinchlorwasserstoffsäure angesehen werden können, wurden als komplexe Verbindungen bezeichnet, während die anderen, z. B. die Alaune, als Molekülverbindungen bezeichnet wurden. Von letzteren nahm man an, dass sie nur im festen Zustande bestehen. An dem Beispiel der Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak zeigte Bodländer, dass auch solche Doppelverbindungen, die, wie das Chlorsilberammoniak, sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft und bei Behandlung mit Wasser, in ihre Einzelmoleküle zerfallen, und die man deshalb zu den typischen Molekularverbindungen rechnen müsste, doch auch ungeteilt in den Lösungen existieren können. Es war dadurch nachgewiesen, dass eine scharfe Grenze zwischen den komplexen und den Molekülverbindungen nicht existiere, und dass nur der Grad des Zerfalls in die Einzelmoleküle bei beiden verschieden gross sei. Behrend[2]) und fast gleichzeitig Bodländer zeigten, dass der Zerfall dieser Doppelverbindungen in ihre Komponenten nach den Gesetzen der Massenwirkung durch einen Überschuss der einen Komponente zurückgedrängt werden könne. Die Verbindung von Chlorsilber und Ammoniak, welche bei Behandlung mit Wasser fast vollständig in Ammoniak und Chlorsilber zerfällt, geht in Lösung, wenn man einen Überschuss von Ammoniak zusetzt. Das beruht, wie gezeigt wurde, nicht etwa darauf,

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 730 (1892).

[2]) Löslichkeit von Doppelverbindungen: Diese Zeitschr. **9**, 405 und **10**, 265 (1892).



dass das Ammoniak rein physikalisch als Lösungsmittel für das in Wasser unlösliche Chlorsilber wirkt, sondern darauf, dass das Chlorsilber mit dem Ammoniak eine oder mehrere Verbindungen bildet, welche, von der elektrolytischen Dissociation abgesehen, ungespalten in Wasser existieren. Bei der grossen Analogie zwischen den Ammoniakverbindungen und den Hydraten war ein solcher Nachweis wichtig, weil damit die Möglichkeit gegeben ist, dass auch Krystallwasserverbindungen in Lösungen unzersetzt existieren können.

2. Es war in der ersten Mitteilung der Nachweis erbracht worden, dass sich aus Lösungen von Chlorsilber in konzentrierterem Ammoniak Krystalle abscheiden, deren Zusammensetzung der Formel $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$ entspricht. Es bildet sich also aus der wässerigen Lösung dieselbe Verbindung, die auch innerhalb eines grossen Druckintervalls aus trockenem Chlorsilber und Ammoniakgas entsteht. Die Vermutung lag nahe, dass auch in den Lösungen das in ihnen zweifellos mit Ammoniak verbundene Chlorsilber in Form dieser Verbindung vorhanden sei. Die Annahme schien eine Bestätigung zu finden durch die Untersuchung der Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak verschiedener Konzentration.

Haben die gelösten Moleküle die Formel $(AgCl)_2\,.\,3\,NH_3$, so gilt für ihre nichtelektrolytische Dissociation das Gleichgewicht:

$$(AgCl)^2(NH_3)^3 = K[(AgCl)_2\,.\,3\,NH_3].$$

Da die Menge des Chlorsilbers als Bodenkörper konstant ist, gilt für die elektrolytisch nicht dissociierten Moleküle das Gleichgewicht:

$$[NH_3]^3 = K_1\,.[(AgCl)_2\,.\,3\,NH_3] = K_1\,D.$$

Da das komplexe Molekül ein Elektrolyt ist und, wenn die Formel richtig ist, ein ternärer Elektrolyt sein muss, kann man für seine undissociierten Moleküle die dritte Potenz der Ionen setzen. Ist α der Dissociationsgrad des komplexen Salzes, so ist demnach:

$$[NH_3]^3 = k_1\,.\,D^3\alpha^3; \qquad [NH_3] = k\,.\,D\alpha.$$

Der Versuch hatte eine Bestätigung dieser Formel ergeben, und es schien dadurch der Beweis erbracht, dass dem gelösten Salze thatsächlich die Formel $(AgCl)_2\,.\,3\,NH_3$ zukomme.

Derselbe Ausdruck wird aber auch konstant, wenn das Salz eine andere Zusammensetzung besitzt, z. B. $AgCl\,.\,2\,NH_3$ oder $(AgCl)_3.4\,NH_3$, allgemein $(AgCl)_m\,.\,(m+1)\,NH_3$. Es ist immer:

$$[AgCl]^m\,.\,[NH_3]^{m+1} = KD.$$

Enthält das Doppelsalz m Moleküle Chlorsilber, also m Chloratome, so ist es, da nur das Chlor in Form freier Ionen abgespalten werden kann, während das Silber, wie der Versuch ergiebt, in komplexer Bindung enthalten ist, elektrolytisch in m Chlorionen und ein



komplexes Ion gespalten. Es ist also die aktive Menge des undissociierten Doppelsalzes der $(m+1)^{ten}$ Potenz der undissociierten Moleküle proportional. Da Chlorsilber Bodenkörper ist, so ist in allen Fällen seine aktive Masse konstant, und es ist:

$$[NH_3]^{m+1} = k_1 \,.\, D^{m+1} \,.\, \alpha^{m+1}$$
$$[NH_3] = k \,.\, D\alpha.$$

Die Löslichkeitsversuche mit reinem Ammoniak konnten also nur darüber Aufschluss geben, ob das Doppelsalz die allgemeine Formel $(AgCl)_m \,.\, (m+1)NH_3$ besitze, ohne über den Wert von m eine Entscheidung zu ermöglichen. Jedenfalls erschien es zweckmässig, durch erneute Versuche, in denen die Temperaturkonstanz und die vollständige Sättigung besser gesichert werden konnten als in den früheren Versuchen, die allgemeine Formel zu bestätigen.

Alle Löslichkeitsversuche wurden bei 25° mit sorgfältig gereinigtem Ammoniak angestellt. Bei der Berechnung der Versuche durfte nicht das gesamte angewandte Ammoniak als frei angesehen werden, da ja ein Teil in dem komplexen Salz enthalten ist. Hat das Salz die Formel $AgCl \,.\, 2NH_3$, so müssen für jedes gelöste Chlorsilbermolekül zwei Moleküle Ammoniak als gebunden in Abrechnung gebracht werden, im anderen Fall $1\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{4}$ etc. Bei dem grossen Überschuss an freiem Ammoniak und bei der Notwendigkeit, nur solche Lösungen zu untersuchen, die wenig Chlorsilber enthalten, kann die Konstanz des theoretischen Ausdrucks durch die Annahme der einen oder der anderen Formel für die Berechnung des freien Ammoniaks praktisch nicht beeinflusst werden. Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege den Wert von m in der allgemeinen Formel des Doppelsalzes zu bestimmen.

Über die Menge des von dem gelösten Silber gebundenen Ammoniaks liegen übrigens direkte Versuche von Konowalow[1]), Gaus[2]) und Dawson und Mac Crae[3]) vor. Konowalow fand, dass durch Silbernitrat die Dampfspannung des Ammoniaks so erniedrigt wird, wie wenn die Lösung für jedes Atom Silber zwei Moleküle Ammoniak weniger enthielte. Ein Versuch von Gaus ergab, dass 0·0491 Mol Chlorsilber den Ammoniakdruck einer für Ammoniak normalen Lösung von 13·45 auf 12·06 mm herabsetzen, also so ändern, wie wenn die Lösung nur noch 0·897 normal wäre. Es werden demnach von einem Mol Chlor-

[1]) Über die Löslichkeit des Ammoniaks in wässerigen Lösungen: Chem. Centralblatt 1898, II, 659.

[2]) Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung: Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236–264 (1900).

[3]) Die Elektroaffinität der Metalle: Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 94—103 (1901).

silber 2·09 Mol. NH_3 gebunden. Ein anderes Ergebnis hatten die Versuche von Dawson und MacCrae, die die Verteilung des Ammoniaks zwischen einer wässerigen chlorsilberhaltigen Lösung und Chloroform untersuchten. Sie fanden, dass durch ein Atom Silber $1^1/_2$ Moleküle Ammoniak zurückgehalten werden. Da aber bei diesen Versuchen auch die Abweichungen der Löslichkeit des Ammoniaks in Chloroform vom Henryschen Gesetz eine Rolle spielen können, sowie der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Verteilung des Wassers zwischen den beiden Phasen, so schien es besser, in Übereinstimmung mit Konowalow und Gaus für jedes Mol. Silber zwei Mol. NH_3 von der angewandten Menge Ammoniak in Abzug zu bringen, um das freie Ammoniak zu erhalten.

Für das Gleichgewicht zwischen Chlorsilber und Ammoniak kommen nicht die Konzentrationen des letzteren, sondern seine aktiven Massen in Betracht. Beide wären einander proportional, wenn für die wässerigen Ammoniaklösungen das Henrysche Gesetz gelten würde. Das ist aber nicht der Fall. Aus den von Gaus bestimmten Ammoniakdampfdrucken wässeriger Lösungen von Ammoniak lässt sich eine Interpolationsformel $\frac{p}{n} = 12{\cdot}59\ (1 + 0{\cdot}033\,n)$ berechnen, die sich den beobachteten Werten ziemlich gut anschmiegt. Es bedeutet p den Ammoniakdruck in mm Quecksilber, n die Moleküle Ammoniak in 1000 g Wasser:

Normalität	0·5	1·0	3·22	6·3	8·26
n	0·5064	1·025	3·495	7·428	10·31
$p_{\text{beob.}}$	6·5	13·4	48·5	120·1	173·9
$p_{\text{ber.}}$	6·448	13·34	50·73	116·4	173·9

Als aktive Masse des Ammoniaks wurde bei allen Berechnungen das $(1 + 0{\cdot}033\,n)$-fache seiner Konzentration in 1000 g Wasser angesehen. Wenn die Konzentration in Molekülen Ammoniak im Liter der Lösung angegeben ist, ergiebt sich der Ammoniakdampfdruck aus der Interpolationsformel $\frac{p}{n} = 12{\cdot}4(1 + 0{\cdot}08\,n)$. Alle Löslichkeitsbestimmungen erfolgten bei 25°. Das Ammoniak wurde massanalytisch, das Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Als Dissociation wurde unter der Annahme, dass das Salz ein binäres sei, der Mittelwert der Dissociationsgrade von Chlorkalium und Chlornatrium in entsprechenden Verdünnungen angenommen. Unter α sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch erhaltenen Werte angeführt, unter α' diejenigen, welche sich aus den Untersuchungen von Jahn[1]) ergeben, welche für die Dissociation der Alkalichloride dem Massenwirkungsgesetze besser entsprechen. Würde das

[1]) Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte. Diese Zeitschr. **35**, 1—10. 545—576 (1900).

Doppelsalz die Formel $(AgCl)_2.3NH_3$ besitzen, also wie ein ternäres Salz in $Ag_2.3NH_3$ und $2Cl$-Ionen dissociiert sein, so müsste die Dissociation etwa der des Zinkchlorids gleich sein. Bei den grossen Verdünnungen sind die Unterschiede aber nicht sehr gross. Auch schien es unnötig, die Berechnung zu komplizieren, da die weiteren Untersuchungen ergaben, dass jene Formel ausgeschlossen ist.

Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak bei 25°.

	1000 g Wasser enthalten Mol.		Konzentration des freien Ammoniaks	Aktive Masse des freien Ammoniaks	Dissociation des Doppelsalzes	
	Ammoniak	Chlorsilber D	n	A	Kohlrausch α	Jahn α'
1	0·0942	0·004592	0·0850	0·0852	0·95	0·95
2	0·10065	0·005164	0·0903	0·0906	0·95	0·95
3	0·1033	0·005343	0·0926	0·0929	0·95	0·95
4	0·2084	0·01137	0·1857	0·1868	0·94	0·91
5	0·2947	0·01588	0·2629	0·2653	0·93	0·88
6	0·4881	0·02588	0·4364	0·4427	0·91	0·85
7	0·7522	0·04758	0·6570	0·6714	0·89	0·80
8	0·9663	0·06117	0·8440	0·8675	0·87	—
9	1·9004	0·13616	1·6281	1·7150	0·84	—
10	2·8393	0·2254	2·3885	2·5767	0·82	—
11	3·7574	0·3438	3·0698	3·3808	0·80	—
12	4·6918	0·4680	3·7558	4·2212	0·78	—

	$\sqrt{k} = \frac{A}{D.\alpha}$	$\sqrt{K} = \frac{A^{1^1/_2}}{D.\alpha}$	$\sqrt{k_1} = \frac{A}{D.\alpha'}$	$\sqrt{K_1} = \frac{A^{1^1/_2}}{D.\alpha'}$
1	19·55	5·71	19·55	5·71
2	18·47	5·55	18·47	5·55
3	18·31	5·58	18·31	5·58
4	17·56	7·58	18·05	7·79
5	18·04	9·51	18·98	9·77
6	18·80	12·51	20·12	13·39
7	15·85	13·00	17·64	14·44
8	16·23	15·12	—	—
9	14·95	19·58	—	—
10	14·02	22·51	—	—
11	12·36	22·74	—	—
12	11·57	23·75	—	—

Man ersieht, dass bis zu 0·5-norm. Konzentrationen die aktive Masse des Ammoniaks der Konzentration der Ionen des Doppelsalzes proportional ist. Auch bei höheren Konzentrationen würde sich diese Konstanz herausstellen, wenn man aus den Versuchen von Jahn die an sich wahrscheinlicheren kleineren Dissociationsgrade extrapolieren dürfte. Damit eine Konstanz des Ausdruckes $\sqrt{k}$, noch in 4-norm. Ammoniaklösung sich herausstellt, müsste der Dissociationsgrad statt nach Kohlrausch 0·8 etwa 0·6 sein, was keineswegs unwahrscheinlich ist. Jedenfalls zeigt der Gang der Werte von $\sqrt{K}$, resp. $\sqrt{K_1}$, dass bis

in hohe Konzentrationen hinein das Salz $(AgCl).3NH_3$ nur in geringen Mengen in der Lösung vorhanden sein kann.

3. Es ergiebt sich also, dass, wenigstens bei mässigen Ammoniakkonzentrationen, das gelöste Salz die Formel $(AgCl)_m.(m+1)NH_3$ besitzt. Eine Entscheidung darüber, ob dem Salz die früher angenommene Formel $(AgCl)_2.3NH_3$ oder die einfachere $AgCl.2NH_3$ zukommt, lässt sich durch Bestimmung der Löslichkeit von Chlorsilber in Gegenwart von anderen Chloriden oder Silbersalzen treffen. Hat das Salz die Formel $AgCl.2NH_3$, so gilt für seine Kationen $Ag.2NH_3$, deren Konzentration $D\alpha$ ist, das Gleichgewicht:

$$kD\alpha = [Ag][NH_3]^2.$$

Die Konzentration der Silberionen ist nach dem Massenwirkungsgesetz, da die aktive Menge des Chlorsilbers als Bodenkörper konstant ist, der Konzentration der Chlorionen umgekehrt proportional, also ist:

$$K.D\alpha = \frac{[NH_3]^2}{[Cl]}.$$

Wenn dagegen die Formel des Doppelsalzes $(AgCl)_2.3NH_3$, die seiner Kationen also $Ag_2.3NH_3$ ist, so gilt für deren Konzentration $D\alpha$:

$$k_1.D\alpha = [Ag]^2.[NH_3]^3$$

oder:

$$K_1.D\alpha = \frac{[NH_3]^3}{[Cl]^2}.$$

Durch Bestimmung der Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak, welches eine variable Menge von Chlorionen enthält, muss sich also entscheiden lassen, ob bei gleichem Ammoniakgehalt die Konzentration des gelösten Chlorsilbers der ersten oder zweiten Potenz der vorhandenen Chlorionen umgekehrt proportional ist.

Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak in Gegenwart von Chlorkalium.

	1000 g Wasser enthalten Mol.			Aktive Masse des freien Ammoniaks		Dissociationsgrad	$\sqrt{K} =$	$\sqrt{K_1} =$
	Ammoniak	Chlorsilber D	Chlorkalium	A	A_1	α	$\frac{A}{\alpha\sqrt{Cl.D}}$	$\frac{A_1^{1^1/_2}}{\alpha^{1^1/_2}.Cl\sqrt{D}}$
1	0·7522	0·04758	0	0·6716	0·6978	0·89	15·87	66·7
2	0·7477	0·04392	0·0102	0·6740	0·6981	0·88	15·73	63·3
3	0·7458	0·03869	0·0255	0·6833	0·7036	0·87	15·78	58·4
4	0·7497	0·03330	0·0511	0·6990	0·7175	0·86	15·71	49·4

Unter A sind die aktiven Mengen des Ammoniaks unter der Annahme berechnet, dass ein Atom Silber zwei Moleküle Ammoniak bindet, unter A_1 die aktiven Mengen Ammoniak, wenn zwei Atome Silber drei Moleküle Ammoniak binden. Die Dissociationsgrade nach Kohlrausch sind diejenigen, welche sich aus der Leitfähigkeit ergeben würden,

wenn alles Chlor, auch das im gelösten Chlorsilber enthaltene, als Chlorkalium vorhanden wäre. $\sqrt{K}$ muss konstant sein, wenn das gelöste Silber Ionen der Formel $Ag.(NH_3)_2$, $\sqrt{K_1}$, wenn es Ionen der Formel $Ag_2(NH_3)_3$ bildet. Man erkennt, dass nur der erste Ausdruck gut konstant ist, der zweite stark abnimmt, wenn die Menge des Chlorkaliums zunimmt. Daraus ergiebt sich, dass die Formel des gelösten Chlorsilberammoniaks $AgCl.2NH_3$ sein muss.

4. Es war bisher immer die Annahme gemacht worden, dass das Silber Bestandteil des komplexen Ions sei, nicht das Chlor. Diese Annahme ist wahrscheinlich, weil das Silber wegen seiner geringeren Elektroaffinität weit leichter komplexe Ionen bildet als Chlor. Es kommt hinzu, dass NH_3 fast immer nur Bestandteil von Kationen ist, nicht von Anionen, wie es der Fall sein müsste, wenn es mit dem Chlor ein komplexes Ion gäbe. Wenn aber das Silber des Chlorsilbers mit Ammoniak Ionen $Ag.(NH_3)_2$ bildet, muss es dieselben Kationen auch bilden, wenn es in Form eines anderen Salzes dem Ammoniak zugesetzt wird. Es muss dann auch Silbernitrat, indem es diese Kationen bildet, die Löslichkeit des Chlorsilbers in ähnlicher Weise erniedrigen wie Chlorkalium. Das Gleichgewicht muss sein:

$$k[Ag.(NH_3)_2] = [Ag].[NH_3]^2.$$

Da das Chlorsilber Bodenkörper ist, muss die Menge der freien Silberionen der der freien Chlorionen umgekehrt proportional sein. Letztere bilden sich aus dem gelösten Doppelsalz; ihre Menge ist also der des dissociierten Teiles des Doppelsalzes gleich, und es ist:

$$K[Ag(NH_3)_2] = \frac{(NH_3)^2}{D.\alpha}.$$

Die Ionen $Ag(NH_3)_2$ stammen zum Teil vom Doppelsalz, zum Teil vom zugesetzten Silbernitrat. Zu berücksichtigen ist, dass auch jedes Molekül des zugesetzten Silbernitrats zwei Moleküle Ammoniak bindet. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche wiedergegeben, die zur Prüfung der Formel dienten.

Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak in Gegenwart von Silbernitrat.

	1000 g Wasser enthalten Moleküle			Aktive Masse des freien Ammoniaks A	Dissociationsgrad α	$\sqrt{K} = \frac{A}{\alpha.\sqrt{Ag.D}}$
	Ammoniak	Chlorsilber D	Silbernitrat			
1	0·7522	0·04758	0	0·6715	0·89	15·87
2	0·7517	0·04173	0·01021	0·6617	0·88	16·14
3	0·7503	0·03503	0·02556	0·6423	0·87	16·02
4	0·7550	0·02751	0·05129	0·6093	0·87	15·45

Silbernitrat erniedrigt die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak stärker als äquivalente Mengen Chlorkalium. Trotzdem ist der analoge Ausdruck wie beim Chlorkalium gut konstant. Der Mittelwert der Konstanten ist bei diesem 15·77, bei Silbernitrat 15·87. Dass die Löslichkeitserniedrigung bei Zusatz von Silbernitrat stärker ist, liegt daran, dass die Menge des freien Ammoniaks durch dieses verringert wird.

5. Man kann aus der Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak die des Bromsilbers in Ammoniak berechnen, wenn die Löslichkeiten beider in Wasser bekannt sind. Oder man kann aus den Löslichkeiten in Ammoniak das Verhältnis der Löslichkeiten in Wasser bestimmen. Ist

$$k = \frac{[Ag][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

die Konstante der Dissociation der Komplexionen $Ag(NH_3)_2$ in ihre Bestandteile, so ist, da die Konzentration der Silberionen gleich ist dem Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers K_{AgCl} oder K_{AgBr} durch die freien Chlor- oder Bromionen:

$$k = \frac{K_{AgCl} \cdot (NH_3)^2}{[Ag(NH_3)_2]^2} = \frac{K_{AgBr} \cdot (NH_3)^2}{[Ag(NH_3)_2]^2},$$

weil ja die Menge der freien Chlor- oder Bromionen beim Fehlen eines Zusatzes der der freien Komplexionen gleich ist. Die Konstanten für die Löslichkeiten des Chlor- oder Bromsilbers in Ammoniak sind:

$$\sqrt{\frac{k}{K_{AgCl}}}, \text{ resp. } \sqrt{\frac{k}{K_{AgBr}}}.$$

Da k in beiden Fällen denselben Wert besitzt, müssen die Löslichkeitsprodukte den Wurzeln aus den Konstanten K der Löslichkeiten in Ammoniak umgekehrt proportional sein.

Die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak ist weit kleiner als die des Chlorsilbers. Es mussten deshalb höhere Konzentrationen des Ammoniaks und grössere Mengen Flüssigkeit zur Bestimmung des Brom-

Löslichkeit von Bromsilber in Ammoniak bei 25°.

	1000 g Wasser enthalten Mol.		Aktive Masse des freien Ammoniaks	Dissociation des Doppelsalzes	$\sqrt{K} = \frac{A}{D \cdot \alpha}$
	Ammoniak	Bromsilber D	A	α	
1	0·1932	0·00060	0·1933	0·99	325·4
2	0·3849	0·00120	0·3874	0·98	329·3
3	0·5741	0·00179	0·5813	0·97	334·9
4	0·7573	0·00223	0·7716	0·96	360·4
5	1·965	0·00692	2·0780	0·94	319·6
6	3·024	0·01163	3·301	0·93	307·7
7	5·244	0·02443	6·0930	0·91	280·4

silbers benutzt werden. Das Ammoniak wurde, wie immer, durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten durch 6—7-stündiges Schütteln bei 25°.

Die Konstanz des Wertes von $\sqrt{K}$ ist sehr befriedigend. Es geht aus ihr hervor, dass die Interpolationsformel zur Berechnung der aktiven Masse des Ammoniaks aus seiner Konzentration für die erstere richtige Werte liefert.

Der Mittelwert von $\sqrt{K}$ ist 322·5. Der Mittelwert aus $\sqrt{K}$ für die Löslichkeiten des Chlorsilbers ergiebt sich aus den sechs ersten Werten der Tabelle S. 604, in denen er konstant ist, und in denen die Konzentration des Chlorsilbers in denselben Grenzen schwankt wie in diesen Versuchen die des Bromsilbers, zu 18·46. Es ist, wie oben gezeigt wurde:

$$\sqrt{K_{AgCl}} \, . \, 18{\cdot}46 = \sqrt{K_{AgBr}} \, . \, 322{\cdot}5$$

$$\frac{\sqrt{K_{AgCl}}}{\sqrt{K_{AgBr}}} = \frac{322{\cdot}5}{18{\cdot}46}.$$

Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers K_{AgCl} ist gleich dem Quadrat der Löslichkeit des Chlorsilbers L^2_{AgCl} in Wasser; ebenso ist $K_{AgBr} = L^2_{AgBr}$. Daraus ergiebt sich:

$$\frac{L_{AgCl}}{L_{AgBr}} = \frac{322{\cdot}5}{18{\cdot}46}.$$

Nach Goodwin[1]) ist die Löslichkeit des Chlorsilbers $1{\cdot}25 \, . \, 10^{-5}$. Daraus berechnet sich die Löslichkeit des Bromsilbers zu $\mathbf{7{\cdot}15 \, . \, 10^{-7}}$, während Goodwin $6{\cdot}6 \, . \, 10^{-7}$ fand. Der neuerdings von F. Kohlrausch und F. Dolezalek[2]) aus der Leitfähigkeit bestimmte Wert für Bromsilber ist bezogen auf 25° $7{\cdot}1 \, . \, 10^{-7}$. Thiel[3]) findet für Chlorsilber $1{\cdot}41 \, . \, 10^{-5}$, für Bromsilber $8{\cdot}1 \, . \, 10^{-7}$, also das Verhältnis 17·4, während unsere Zahlen das Verhältnis 17·5 ergeben. Die Übereinstimmung ist überraschend gut. Sie beweist aufs neue, dass die Formel $Ag(NH_3)_2Cl$, resp. $Ag(NH_3)_2Br$ den in Ammoniak gelösten Silberhaloiden zukommt, und dass die Kationen dieser Salze die Formel $Ag(NH_3)_2$ besitzen.

6. Es ergiebt sich hieraus auch, weshalb die Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak so gering ist. Die Konstante der Löslichkeit des Jodsilbers muss analog wie bei Chlor- und Bromsilber durch die Gleichung gegeben sein:

---

[1]) Studien zur Voltaschen Kette: Diese Zeitschr. **13**, 645 (1899).

[2]) Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers in Wasser: Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wiss. 1901, 101.

[3]) Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren. Inaugural-Diss. Giessen. 1900.

$$\text{Konstante} = \sqrt{\frac{k}{K_{AgJ}}},$$

woraus sich für $\sqrt{K}$ der Wert berechnet:

$$\frac{18{\cdot}46\, L_{AgCl}}{L_{AgJ}} = 24000 \cdot$$

Für L_{AgJ} wurde der von Goodwin angegebene Wert $0{\cdot}97 \,.\, 10^{-8}$ eingesetzt. Danach müsste ein Liter einer Normallösung von Ammoniak

$$0{\cdot}000045 \text{ Mol} = 0{\cdot}01041 \text{ g Jodsilber}$$

lösen, eine allerdings noch bequem nachweisbare, aber doch sehr kleine Menge. Komplizierter wird die Berechnung bei Cyansilber, bei welchem auch die Cyanionen durch Bildung komplexer Ionen $Ag(CN)_2$ weggefangen werden, so dass ein komplexes Salz $Ag(NH_3)_2 \,.\, Ag(CN)_2$ entsteht, welches Silber sowohl im Anion wie im Kation enthält, und zwar in beiden in komplexer Bindung. Über eine Untersuchung dieses Systems soll später berichtet werden.

Es wurden bei den beschriebenen Löslichkeitsbestimmungen Resultate erhalten, die mit den vom Massenwirkungsgesetze geforderten gut übereinstimmen, auch wenn die Ionenkonzentrationen aus der Leitfähigkeit berechnet werden. Das scheint dem Umstande zu widersprechen, dass für die starken Elektrolyte, die hier vorliegen, starke Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz sich ergeben, wenn man die Dissociation aus der Leitfähigkeit berechnet. Der Widerspruch ist aber nur ein scheinbarer, weil hier, wie bei allen Anwendungen des Nernstschen Löslichkeitsgesetzes, die aktive Masse des undissociierten Anteils aus der Berechnung herausfällt. Gerade diese Grösse wird bei starken Elektrolyten durch die ungenaue Kenntnis des Dissociationsgrades am meisten beeinflusst. Fällt der hieraus entspringende Fehler weg, so ergiebt sich auch aus diesen Versuchen, dass das Massenwirkungsgesetz als ein allgemeines Naturgesetz auch für verdünnte Lösungen gilt.

7. In dem vorliegenden Falle genügte die Bestimmung der Löslichkeit der einfachen Salze zur Ermittelung der Formel der gelösten komplexen Salze, weil in den Lösungen die Konzentration von zwei Bestandteilen, Ammoniak und Chlorionen, variiert werden konnte. Es ist nicht in allen Fällen möglich, aus der Löslichkeit des einfachen Salzes in Gegenwart des überschüssigen zweiten Bestandteiles des Komplexes die Formel des letzteren zu ermitteln. Das gilt insbesondere dann, wenn das einfache Salz schon für sich in Wasser reichlich löslich ist. Die Komplexe, welche durch Addition von Chloriden an Quecksilberchlorid oder von Cyaniden an Quecksilbercyanid gebildet werden, lassen sich auf diesem Wege kaum untersuchen. Auch dann

ist die Methode nicht anwendbar, wenn der Komplex so beständig ist, dass kein merklicher Überschuss eines seiner Bestandteile für seine Erhaltung nötig ist. Wenn Cyansilber sich in Cyankalium löst, genügt ein Molekül des letzteren für ein Molekül Cyansilber.

In diesen und anderen Fällen erweist sich eine andere Methode zur Ermittelung der Formel des gelösten Komplexes als zweckmässig. Sie ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig und beruht auf der Messung von Konzentrationsketten. Das allgemeine Prinzip dieser Methode und einige ihrer Anwendungen sind an anderer Stelle beschrieben worden[1]). Man misst die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten unter Anwendung des in dem Komplex enthaltenen Metalls als Elektroden. Dabei ist entweder der Gehalt der Lösungen an dem Komplex an beiden Elektroden verschieden, während der nicht metallische Bestandteil des Komplexes in beiden Lösungen in gleicher Menge im Überschuss vorhanden ist. Oder man vergleicht zwei Lösungen, die den Komplex in gleichen Mengen, den Überschuss der einen nichtmetallischen Komponente aber in verschiedenen Mengen enthalten.

In unserem Beispiele wurden Lösungen untersucht, die entweder gleiche Mengen des Komplexsalzes und verschiedene Mengen Ammoniak oder verschiedene Mengen des Komplexsalzes und gleiche Mengen von überschüssigem Ammoniak enthielten. Sie waren für Chlorsilber niemals gesättigt. Die Elektroden bestanden aus Silber. Hat der Komplex die Formel $Ag_m(NH_3)_n$, so gilt für seinen Zerfall das Gleichgewicht:

$$k.D.\alpha = [Ag]^m.[NH_3]^n,$$

wenn $D.\alpha$ die Konzentration der freien Ionen des Doppelsalzes ist. Ist in der zweiten Lösung $D.\alpha$ ebenso gross, aber die Menge des überschüssigen Ammoniaks verschieden, so gilt:

$$[Ag]^m.[NH_3]^n = [Ag]_1{}^m.[NH_3]_1{}^n,$$

$$[Ag]:[Ag]_1 = [(NH_3)_1:(NH_3)]^{\frac{n}{m}}.$$

Das Konzentrationsverhältnis $Ag:Ag_1$ ermittelt man aus der elektromotorischen Kraft der Kette. Es ist:

$$E = 0{\cdot}058 \log.(Ag:Ag_1) = 0{\cdot}058.\frac{n}{m}.\log[(NH_3)_1:(NH_3)].$$

Da das Verhältnis der Konzentrationen des freien Ammoniaks bekannt ist, erfährt man aus der gemessenen elektromotorischen Kraft das Verhältnis $n:m$. Die Versuche ergeben, dass $n:m = 2$ ist, wonach den

[1]) G. Bodländer, Die Untersuchung von komplexen Verbindungen. Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Richard Dedekind. Seite 153—182 Braunschweig 1901.

Komplexionen die Formel $Ag(NH_3)_2$ oder $Ag_2(NH_3)_4$ u. s. w. zuzuschreiben wäre. Aus der angewandten Menge Ammoniak wurde seine aktive Menge nach Abzug des gebundenen Ammoniaks durch Multiplikation mit $(1 + 0{\cdot}08\,n)$ erhalten. (Vergl. S. 4.)

Konzentrationsketten von Chlorsilberlösungen in Ammoniak bei gleichem Silber- und wechselndem Ammoniakgehalt.

	Temp.	Konzentration des $AgCl$ normal	Konzentr. des NH_3		Wirksame Menge des NH_3		E Volt	$\frac{n}{m}$
			I.	II.	I.	II.		
1	18°	0·0034	1	0·1	1·0726	0·0939	0·1213	1·98
2	17	0·025	2	1	2·254	1·0222	0·0356	1·80
3	19	0·05	5	2	6·821	2·189	0·0493	1·72
4	16	0·05	7·5	5	11·781	6·821	0·0306	2·22

Es wäre noch eine Korrektur erforderlich gewesen für die Flüssigkeitskette an der Berührungsstelle der beiden Lösungen. Diese würde einen ziemlich beträchtlichen Wert besitzen, wenn nur der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen OH- und NH_3-Ionen in Betracht käme. Neben diesen enthalten aber die Lösungen noch die Ionen des Komplexsalzes, und zwar in allen Fällen in überwiegender Menge. Da die Konzentration des Komplexsalzes in beiden Lösungen die gleiche ist, wird dadurch der Wert der Flüssigkeitskette sehr stark vermindert, so dass von einer Berechnung, für die genaue Unterlagen fehlen, Abstand genommen werden konnte.

Der nämliche Wert für $n:m$ ergiebt sich auch, wenn man statt der Lösungen von Chlorsilber solche von Silbernitrat in überschüssigem Ammoniak untersucht.

Konzentrationsketten von Silbernitratlösungen in Ammoniak bei gleichem Silber- und wechselndem Ammoniakgehalt.

	Temp.	Konzentration des $AgNO_3$ normal	Konzentr. des NH_3		Wirksame Menge des BH_3		E Volt	$\frac{n}{m}$
			I.	II.	I.	II.		
1	19	0·0015	0·75	0·1	0·789	0·0957	0·0943	1·78
2	17	0·02	5·0	2·0	6·93	0·028	0·0468	1·67
3	16	0·05	7·5	2·5	11·78	6·82	0·0245	1·78

Wenn man in den beiden zu vergleichenden Lösungen die Konzentration des überschüssigen Ammoniaks gleich gross macht, dagegen die des Komplexsalzes variiert, so erhält man aus der elektromotorischen Kraft den Wert von m. Es ergiebt sich aus:

$$k.D.\alpha = [Ag]^m.[NH_3]^n,$$



wenn die Konzentration des Ammoniaks in zwei Lösungen gleich ist:

$$\frac{D.\alpha}{D_1.\alpha_1} = \left(\frac{Ag}{Ag_1}\right)^m,$$

$$E = 0{\cdot}058 \log.(Ag : Ag_1) = \frac{0{\cdot}058}{m} \log(D.\alpha : D_1.\alpha_1.)$$

Konzentrationsketten von Chlorsilberlösungen in Ammoniak bei gleichem Ammoniak- und wechselndem Silbergehalt.

	Temp.	Konzentr. des NH_3 normal	Konzentration des Chlorsilbers		E Volt	m
			I normal	II normal		
1	19·5	1	0·0379	0·00379	0·06007	1·03
2	19·5	1	0·0379	0·000379	0·1120	0·97
3	18	0·1	0·0014	0·00014	0·0434	0·75
4	17	0·1	0·00372	0·000372	0·0557	0·96
5	17	0·1	0·00372	0·0000372	0·1058	0·91
6	17	0·1	0·000372	0·0000372	0·0505	0·87
7	18	0·1	0·0095	0·00095	0·0569	0·98
8	18	0·1	0·0095	0·000095	0·1079	0·93
9	18	0·1	0·00095	0·000095	0·0515	0·89

Der Wert von m ist in allen Fällen sehr nahe gleich 1, und er würde sich auch nicht erheblich ändern, wenn man noch die elektrolytische Dissociation des gelösten Komplexsalzes in Chlor- und $Ag(NH_3)_2$-Ionen, sowie die Flüssigkeitskette berücksichtigen wollte. Denselben Wert erhält man auch aus Konzentrationsketten mit Lösungen von Silbernitrat in Ammoniak.

Konzentrationsketten mit gleichem Ammoniak- und verschiedenem Silbernitratgehalt.

	Temp.	Konzentr. des Ammoniaks normal	Konzentration des Silbernitrats		E	m
			I normal	II		
1	17	0·1	0·00372	0·000372	0·0559	0·96
2	17	0·1	0·00372	0·0000372	0·1055	0·91
3	17	0·1	0·000372	0·0000372	0·0507	0·88

Da $n : m = 2$ und $m = 1$ ist, ist die Formel der Komplexionen $Ag(NH_3)_2$, welches Resultat mit dem der Löslichkeitsbestimmungen übereinstimmt. Es bilden sich also dieselben Ionen in den Lösungen von Chlorsilber, Bromsilber oder Silbernitrat in Ammoniak.

8. Die Beständigkeit der Komplexionen $Ag(NH_3)_2$ kann man durch den Wert der Konstanten:

$$k = \frac{[Ag].[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

messen. Nun ist, wie oben gezeigt wurde:

$$\frac{k}{K_{AgCl}} = (18{\cdot}46)^2 \text{ und } \frac{k}{K_{AgBr}} = (322{\cdot}5)^2.$$

Setzt man für die Löslichkeitsprodukte K_{AgCl} und K_{AgBr} die von Thiel ermittelten Werte $(1{\cdot}41.10^{-5})^2$ und $(8{\cdot}1.10^{-7})^2$ ein, so ergiebt sich:

$$k = 6{\cdot}77.10^{-8} \text{ resp. } k = 6{\cdot}82.10^{-8}.$$

Die gute Übereinstimmung beider Werte ist erklärlich, da ja auch das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der Silberhaloide auf beiden Wegen mit so vorzüglicher Übereinstimmung sich hatte berechnen lassen. Wo die Möglichkeit fehlt, aus der Löslichkeit der einfachen Salze bei Gegenwart eines Überschusses der anderen Komponente des Komplexsalzes die Konstante der Dissociation der Komplexionen zu berechnen, kann man auch die Messung elektromotorischer Kräfte für diesen Zweck benutzen.

Die elektromotorische Kraft einer Kette:

Silber | 0·025 $AgNO_3$ in norm. Ammoniak | 0·0093-norm. $AgNO_3$ | Ag

ist 0·3879. Daraus ergiebt sich bei Vernachlässigung der Flüssigkeitskette als Konzentration der freien Silberionen in der ammoniakalischen Lösung $1{\cdot}793.10^{-9}$. In der Gleichung:

$$k = \frac{[Ag].[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

hat NH_3 den Wert 1·022, die Konzentration der komplexen Ionen ist 0·025.0·95, wo 0·95 der Grad der elektrolytischen Dissociation des Komplexsalzes $Ag(NO_3)_2NO_3$ ist. Mithin ist:

$$k = 7{\cdot}88.10^{-8}.$$

Der Wert ist wenigstens der Grössenordnung nach dem oben aus ganz anderen Bestimmungen berechneten Mittelwert $6{\cdot}8.10^{-8}$ gleich. Die Abweichung erklärt sich aus der Vernachlässigung der Flüssigkeitskette. Die Konstante $6{\cdot}8.10^{-8}$ ist für die Beständigkeit der Ionen $Ag(NH_3)_2$ ebenso charakteristisch wie die Dissociationskonstante für die Stärke der schwachen Säuren und Basen. Man muss sich ihrer bedienen, wenn man die mit der Elektroaffinität[1]) im engen Zusammenhang stehende Tendenz verschiedener Ionenbildner zur Komplexbildung vergleichen will. Ihre Bestimmung ist für die Energetik der Komplexe ebenso wichtig wie die Bestimmung der Formel der gelösten Komplexe für die Ermittelung der Valenzen der Komplexbildner und der Struktur

[1]) Vgl. R. Abegg und G. Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemisches Systematik: Zeitschr. f. anorg Chemie **20**, 453—499 (1899).



der Komplexe selbst. Wenn ein Grammion Silber aus normaler Lösung sich mit zwei Grammmolekülen Ammoniak aus normaler Lösung unter Bildung von einem Grammion $Ag(NH_3)_2$, für welches die Lösung schon normale Konzentration besitze, vereinigt, tritt ein:

$$RT \ln \frac{10^8}{6{\cdot}8} = 9832 \text{ Kal.}$$

entsprechender Betrag freier Energie in Wirksamkeit.

Die Kleinheit der Dissociationskonstante des Komplexions entspricht einer grossen Beständigkeit. Zwar ist ein grosser Überschuss von Ammoniak nötig, um Chlorsilber in Lösung zu erhalten, und ein noch grösserer, um Bromsilber zu lösen. Das liegt aber nur daran, dass neben Chlor- oder Bromionen nur eine äusserst geringe Anzahl freier Silberionen existieren kann. Wenn wir aber Silbernitrat mit Ammoniak versetzen, genügt die theoretische Menge Ammoniak, also zwei Moleküle auf ein Atom Silber, um fast alles Silber in das Komplexion überzuführen. Setzen wir zu einer 0·1-normalen Lösung von Silbernitrat 0·2 Moleküle Ammoniak, so erhält man x, die Menge der freien Silberionen, aus der Gleichung:

$$\frac{x\,.\,2x}{0{\cdot}1 - x} = 6{\cdot}8.10^{-8}$$

$$x = 6{\cdot}8.10^{-5}.$$

Es sind also nur 0·068% des vorhandenen Silbers in Form freier Ionen und ebensoviel Prozente des gesamten Ammoniaks im freien Zustande vorhanden. Daraus erklärt es sich, dass, wie Reychler[1]) fand, zwei Moleküle Ammoniak auf ein Atom Silber den Gefrierpunkt von Lösungen von Silbernitrat, Silberacetat, Silbersulfat und Silbernitrit nicht ändern, dass aber das im Überschuss zugefügte Ammoniak die normale Gefrierpunktserniedrigung hervorruft.

Es ist im Vorstehenden der Beweis erbracht worden, dass in den Lösungen der Silbersalze in Ammoniak sich die Ionen $Ag(NH_3)_2$ bilden. Diese Ionen sind stärker als die freien Silberionen, da ihr Hydroxyd, Chlorid und Bromid sehr leicht löslich sind. Es wird durch die Addition der beiden Ammoniakmoleküle die Elektroaffinität des Silbers erheblich verstärkt. Der Existenz der Ionen $Ag(NH_3)_2$ in den Lösungen entspricht es auch, dass von den bekannten festen Ammoniakadditionsprodukten der Silbersalze die meisten auf ein Atom Silber zwei Moleküle Ammoniak enthalten. Es ergiebt sich dies aus Untersuchungen

[1]) Les sels d'argent ammoniacaux: Bull. de la soc. chim. de Paris (3) **13**, 386 (1895).

von Reychler[1]) und von Joannis und Crozier[2]), nach denen folgende Salze dieses Typus bekannt sind:

$AgCl.2NH_3$(?)	$Ag_2SO_4.4NH_3$	$Ag_4As_2O_5.8NH_3$
$AgJ.2NH_3$	$Ag_2S_2O_7.4NH_3$	$AgCH_3.CO_2.2NH_3$
$Ag(NH_3)_2Ag(CN)_2$	$Ag_2SeO_4.4NH_3$	$Ag_2C_2O_4.4NH_3$
$AgClO_3.2NH_3$	$Ag_2CrO_4.4NH_3$	$Ag_3C_6H_5O_7.6NH_3$ (Citrat)
$AgBrO_3.2NH_3$	$AgNO_3.2NH_3$	$AgC_6H_5.CO_2.2NH_3$
	$AgNO_2.2NH_3$	$AgC_6H_2(NO_2)_3O.2NH_3$

Es giebt aber neben diesen auch zahlreiche feste Salze, für deren Existenz in Lösungen sich keine Andeutung hat entdecken lassen. Das sind insbesondere die Salze: $2AgCl.3NH_3$, $2AgBr.3NH_3$, $AgBr.NH_3$, $AgJ.NH_3$, $2AgJ.NH_3$, $AgNO_3.NH_3$, $AgNO_2.NH_3$, $Ag_3PO_4.4NH_3$ (?), $Ag_3C_3N_3O_3.NH_3$ und $AgCNS.NH_3$. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass die Salze $AgCl.3NH_3$, $AgBr.3NH_3$, $AgNO_2.3NH_3$ und $AgNO_3.3NH_3$ bei höheren Ammoniakkonzentrationen auch in den Lösungen vorhanden sind. Jedenfalls mahnt die Thatsache, dass zahlreiche komplexe Salze nur in festem Zustande existenzfähig zu sein scheinen, davor, auch für diese Salze Molekülbilder zu entwerfen, die den Zusammenhalt der Atome oder geschlossenen Moleküle miteinander zum Ausdruck bringen sollen. Es ist möglich, dass für diese Verbindungen das gilt, was früher für alle Verbindungen angenommen wurde, deren Formel sich dem Valenzschema nicht fügen wollte, dass sie nur im festen Zustande existieren und nicht durch chemische sondern durch krystallographische Kräfte zusammengehalten werden. Diejenigen komplexen Moleküle oder Ionen allein, die auch in den Lösungen existieren, sind chemische Individuen, und ihre Zusammensetzung und Beständigkeit muss aufgeklärt werden, damit die Systematik dieser wichtigen und grossen Klasse von Verbindungen gefördert wird, damit die Gesetze, nach denen sie entstehen, erkannt werden. Es sollte an dem vorliegenden Beispiel erörtert werden, welche Methoden für diesen Zweck zu Gebote stehen. Untersuchungen anderer komplexer Metallverbindungen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden, zeigen, dass diese Methoden einer sehr vielseitigen fruchtbaren Verwendung fähig sind.

[1]) Les dérivés ammonicaux des sels d'argent. Brüssel 1884.

[2]) Sur quelques combinaisons de l'ammoniae avec divers sets d'argent. Compt. rend. **118**, 1149 (1894).

Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

Bemerkungen über die Bestimmungen der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Das Verhalten der Diaphragmen bei derselben.

Von

W. Hittorf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Aus dem Jubelband der Archives Néerlandaises, dem Herausgeber Prof. Dr. Bosscha zum 70. Geburtstag gewidmet.)

Die Überführungszahlen der Ionen, welche in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern bestimmt wurden, weichen bei mehreren Elektrolyten von den von mir vor länger als 40 Jahren zuerst gefundenen viel stärker ab, als dass Ungenauigkeiten der quantitativen Analyse die Unterschiede bedingen könnten.

Daraus erwuchs mir die Pflicht, die Ursache hiervon festzustellen und den etwaigen begangenen Irrtum aufzusuchen. Durch Verhältnisse, deren Mitteilung nicht hier hin gehört, konnte ich erst in der letzten Zeit dieser Arbeit mich unterziehen, und beabsichtige ich, einen Teil der Ergebnisse jetzt zu veröffentlichen.

1. Das einfache Prinzip, nach welchem die zur Bestimmung der Überführung dienenden Gefässe einzurichten sind, ist in meinen früheren Mitteilungen bestimmt hervorgehoben worden. Es muss nämlich die Teilungsstelle der Lösung nach der Elektrolyse trotz der Überführung unverändert in der Zusammensetzung geblieben sein und den Nachweis dieser Thatsache leicht gestatten. Man wird sich von derselben jedesmal vorher überzeugen, ehe man zur quantitativen Analyse eines Teiles der Lösung übergeht.

2. Bei denjenigen Salzen, deren Metall das Lösungsmittel nicht zerlegt und als Anode mit dem Anion des Elektrolyten sich zu derselben Verbindung vereinigt, ist diese Forderung leicht zu erfüllen. Man wählt nämlich die Anode aus diesem Metall und stellt sie, da die Lösung bei der Elektrolyse sich hier konzentriert, in dem unteren Teil des Gefässes auf, während die Kathode, an welcher Verdünnung eintritt, in dem



oberen sich befindet. Die Teilung der Lösung an einem unverändert gebliebenen mittleren Querschnitt lässt sich dann, wie früher gezeigt, auf verschiedene Weise leicht bewirken.

3. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn das Metall des Elektrolyten jene Bedingung nicht erfüllt, und die Entstehung anderer Elektrolyte an den Elektroden nicht vermieden werden kann. Solche Verhältnisse stellen sich in der Mehrzahl der Elektrolyte, wie bei den Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden u. a. ein. In den meisten dieser Fälle habe ich amalgamiertes Kadmium als Anode benutzt, weil dieses Metall sich mit so vielen Anionen zu leichtlöslichen Salzen verbindet und bequem aus der Lösung durch H_2S entfernt werden kann. Der Apparat setzte sich gewöhnlich aus vier senkrecht übereinander stehenden Glasgefässen zusammen, deren unteres mit der angegebenen Anode zur Analyse seinen Inhalt hergab. Die Oberfläche seiner Flüssigkeit bildete die Trennungsstelle, von der die drei oberen Gläser mit Böden aus dünnen Diaphragmen nach der Elektrolyse abgehoben wurden. Durch eine aufgeschliffene Glasplatte konnte dann das untere Gefäss sogleich geschlossen und, nachdem es auf die Temperatur der Umgebung erkaltet war, auf die Wage gebracht werden.

Da es leer vor der Elektrolyse gewogen war, wurde dadurch das Gewicht der Lösung so einfach und genau, wie möglich, bestimmt. Es diente dann zur Analyse. Der Inhalt des Gefässes, welches auf dem unteren auflag, gestattete die Untersuchung, ob die Trennungsstelle unverändert in der Zusammensetzung geblieben war. Seine Flüssigkeit durfte bei Zusatz von $S(NH_4)_2$ keine Spur eines gelben Niederschlages geben und musste frei von dem Elektrolyten geblieben sein, der sich um die Kathode befunden hatte. Damit dieser während der Elektrolyse nicht bis hierhin gelangte, war das dritte Gefäss eingeschaltet.

4. Es zeigte sich damals bald, wie die schwachen Strömungen, welche wegen der Temperaturzunahme bei der Elektrolyse fast unvermeidlich sind, Teilchen des Kadmiumsalzes über die Teilungsstelle führen und in die oberen Gefässe gelangen lassen. Um dies zu verhindern, hatte ich im unteren Gefässe, das konisch nach unten sich ein wenig verengte, auf einem etwa in halber Höhe befindlichen Glasringe noch ein viertes Diaphragma angebracht.

5. Über das Verhalten der Diaphragmen waren von mir vorher besondere Studien angestellt, welche in meiner zweiten Mitteilung[1]) zum

[1]) Pogg. Ann. **98,** 39ff.

Teil beschrieben sind. Für eine Lösung von $CuSO_4$ ist daselbst nachgewiesen, dass sie in unveränderter quantitativer Zusammensetzung vom Strome durch ein Diaphragma von gebranntem, porösem Porzellanthon durch Kataphorese in der Richtung der positiven Elektrizität getrieben wird, ein Resultat, welches bald nachher auch G. Wiedemann[1]) für die Lösung desselben Salzes und von $AgNO_3$ bestätigte. Solche Diaphragmen können daher die Überführungszahlen nicht abändern.

6. Die vier Diaphragmen der oben beschriebenen Gefässe bestanden aber in den meisten Fällen nicht aus Thon, sondern aus einem der zwei äusserst dünnen Häutchen, in welche sich ein Darmstück im nassen Zustande spalten lässt, und welche von leicht zu entfernenden Fasern zusammengehalten werden. Sie sind leichter als Thonplatten auszuwaschen und von der aufgesaugten Lösung behufs der quantitativen Analyse zu befreien.

Wie meine damals geführten und noch erhaltenen Notizbücher ergeben, hatte ich auch diese tierischen Membranen mit derselben Lösung von $CuSO_4$ auf ihr Verhalten gegen den Strom untersucht. Es wurde nämlich die Lösung dieses Salzes, welche unter Nr. II aufgeführt ist, und von welcher oft in verschiedenen Apparaten ohne Diaphragmen die Überführungszahlen von mir bestimmt waren, ebenfalls in dem oben beschriebenen, aus den vier mit tierischen Häuten versehenen Gefässen bestehenden Apparate der Elektrolyse unterworfen. Da die Ergebnisse damals nicht mitgeteilt sind, so trage ich sie im Anhange in der Tabelle I wegen ihres Interesses für die folgenden Erörterungen nach. Sie zeigen, dass auch hier dieselbe Überführungszahl, wie in den Apparaten ohne Diaphragmen, erhalten wurde. Daraus folgerte ich damals die Einflusslosigkeit dieser so bequemen Diaphragmen.

7. Dieser Schluss hat sich nun auch bei einer Anzahl von Salzen, wie bei den Verbindungen des Kaliums, Ammoniums, Natriums mit Chlor als richtig erwiesen. Denn die damals für diese von mir gefundenen Überführungszahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der quantitativen Analyse mit den besten in neuester Zeit in Gefässen ohne Diaphragmen gewonnenen Zahlen, welche wir den Schülern Jahns[2]) verdanken, überein. Aber worauf die Arbeiten von Bein[3]) hinweisen, und wie nun auch l. c. die Jahnsche Schule feststellte, haben diese tie-

[1]) Pogg. Ann. **99, 177.**

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 673 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 1 (1898) und **28**, 439 (1899).

rischen Membranen bei anderen Elektrolyten unrichtige Überführungszahlen veranlasst. Hiervon habe ich mich jetzt ebenfalls überzeugt.

8. Der aus den vier Gefässen bestehende Apparat lässt sich nämlich leicht so abändern, dass er sowohl mit wie ohne Diaphragmen gebraucht werden kann. Durch Fr. Müller in Bonn liess ich die Gläser herstellen, welche Fig. 1 wiedergiebt. Sie sind ineinander geschliffen, und jedes derselben kann durch einen mit Stiel versehenen eingeschliffenen Glasstöpsel von innen geschlossen und so nach der Elektrolyse abgehoben werden. Während der Elektrolyse ist der Stöpsel nur im Kathodengefässe, und zwar etwas oberhalb der Bodenöffnung, zu welcher er gehört. Er wird in dieser Lage vermittelst seines Stieles durch einen Messingarm gehalten und befindet sich hier in einem Teile der Lösung, der seine Zusammensetzung bei der Elektrolyse nicht ändert. Die spezifisch leichtere Flüssigkeit, welche die Kathode (ein in der Axe ausgebohrter Silberkegel) umgiebt, beginnt erst an einem höheren Querschnitte und wurde auf denselben vermittelst des bekannten Kunstgriffes, nämlich mit Hilfe einer schwimmenden Korkscheibe aus einer Pipette ohne wesentliche Vermischung aufgelagert. Sie bestand bei den Chlormetallen, auf welche ich jetzt die Untersuchung beschränkte, aus so verdünnter Salzsäure, dass sie auch nach der Neutralisation mit dem Metalle des benutzten Elektrolyten nicht herabsinken konnte. Da der Wasserstoff als Kation hier nach oben wandert, so kann die Säure nur durch Diffusion an die Teilungsstelle gelangen.

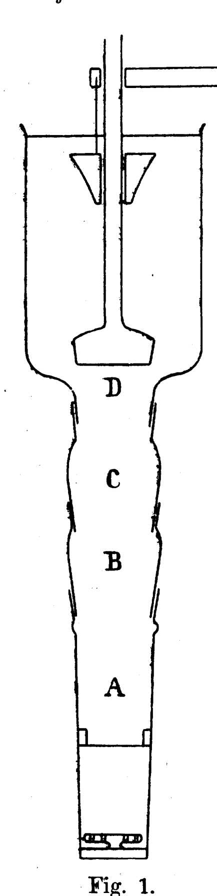


Fig. 1.

9. Als ich in diesem Apparate ohne Diaphragma die Elektrolyse vornahm, trat mir sogleich die schon früher erkannte Schwierigkeit entgegen; die schwachen Strömungen, welche die Temperaturänderung erzeugt, führten stets das Kadmiumsalz über die Teilungsstelle. Obgleich ich für die verdünnteren Lösungen dem unteren Gefässe eine Höhe von 13 cm gab, und die des ganzen Apparates 34 cm betrug, liess sich, wenn eine Menge des Elektrolyten, wie sie zur Analyse wünschenswert ist, zerlegt war, das Kadmium in allen Schichten durch Schwefelammonium nachweisen.

Jahn hat diesen Übelstand dadurch zu entfernen gewusst, dass er dem Gefässe am Boden, wo sich die Kadmiumanode befand, den grössten Querschnitt gab und dasselbe nach oben sich verengern liess, so dass in den unteren Schichten die geringste Temperaturänderung durch den Strom erfolgte.

Ich habe die aufwärts gerichtete Bewegung in der Flüssigkeit auf andere Weise zu erschweren gesucht. Es wurde ein Diaphragma mit sichtbaren Öffnungen, nämlich das feinste Seidengewebe, welches die Müller zum Beuteln des Mehles benutzen, anstatt der früher verwendeten tierischen Membran über den Glasring gespannt und in das untere Gefäss geschaltet. Es zählte zehn Fäden auf der Länge eines Millimeters und besass daher in der Fläche eines qmm etwa 100 Öffnungen. In Fällen, wo ein solches Diaphragma allein den Übelstand nicht entfernte, wurden deren zwei im Abstand von mehreren cm in das Gefäss mit der Kadmiumanode aufgenommen.

Es ergab sich, dass dünne Thonplatten von $^1/_2$ mm Dicke (ich benutzte sowohl den gewöhnlichen unglasierten Porzellanthon, wie die beiden von Le Blanc[1]) in letzter Zeit hergestellten Massen, welche ich seiner Freundlichkeit verdanke) anstatt der Seide verwendet, dieselben Überführungszahlen lieferten. Auch hier ist es manchmal nötig, zwei Platten einzuschalten, um die Teilungsstelle frei von Kadmium zu erhalten.

10. Die Zahlen, welche ich unter Benutzung der tierischen Membranen früher für die Überführung des Chlors in den Lösungen seiner Verbindungen mit den Metallen der alkalischen Erden *Ba*, *Ca*, *Mg* erhalten habe, sind nicht unbeträchtlich zu gross. Bei den neuen Bestimmungen habe ich mich auf eine stärkere und schwächere Lösung beschränkt. Die grossen Verdünnungen, welche Jahn in der letzten Zeit berücksichtigte, konnte ich nicht wählen, weil das hiesige physikalische Institut eine Akkumulatorenbatterie von der dazu nötigen hohen Spannung nicht besitzt und an das Elektrizitätswerk der Stadt noch keinen Anschluss hat.

Beim $BaCl_2$ betragen gemäss Tabelle II im Anhang die Überführungszahlen des Chlors für die beiden Lösungen von 0·8 und 11 Volumen auf ein Molekülgramm: 0·646 und 0·575, während die Bestimmungen bei Benutzung tierischer Häute früher 0·664 und 0·616 ergeben hatten.

Bei Verwendung von Thonplatten anstatt des Seidengewebes wurden

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, Nr. 48.

innerhalb der Fehlergrenzen der quantitativen Analyse dieselben Zahlen erhalten.

Ähnlich weichen beim $CaCl_2$ (Tabelle III) die Zahlen 0·675 und 0·596 für Lösungen von 0·8 und 18 Volumen von den früheren: 0·7 und 0·68 ab.

Endlich ergaben die Lösungen von $MgCl_2$, welche 1 Molekül in 0·71 und 9·7 Volumen enthielten (Tabelle IV), die Zahlen 0·719 und 0·649 statt 0·75 und 0·68.

11. Noch grösser sind die Unterschiede bei den wässerigen Lösungen der Kadmium- und Zinksalze.

Hier muss ich mich zunächst einer unrichtigen Angabe in meiner früheren Mitteilung[1]) anklagen. S. 542 findet sich nämlich der Satz: „Sämtliche Elektrolysen, welche von jetzt an vorkommen, wurden in dem Apparate Fig. 2 Taf. VI vorgenommen."

Es ist derjenige, in welchem keine Diaphragmen sich befinden. In Wirklichkeit ist dieser Apparat nur für die Lösungen dieser Salze in Alkohol absolutus benutzt worden; bei den wässerigen Lösungen sind meistens Gefässe mit tierischen Membranen verwendet.

Ich kann gegenwärtig nicht mehr mit Bestimmtheit angeben, wie jene unrichtige Angabe entstanden ist. Wahrscheinlich haben folgende Verhältnisse sie verschuldet.

Schon bald nach Veröffentlichung meiner ersten Mitteilung (1853) war ich auf das Verhalten des Jodkadmiums gestossen, dessen Ionen in starken wässerigen Lösungen beide nach der Anode wandern.

Diese damals so auffallende Thatsache schien mir zuerst meine ganze Auffassung des elektrolytischen Vorganges umzustossen und veranlasste eine Unterbrechung meiner Untersuchung.

Zwischen der ersten (1853) und der zweiten (1856) Mitteilung liegt ein Zeitraum von drei Jahren. Ich erhielt erst wieder die volle Überzeugung von der Richtigkeit meiner Theorie, als ich die von der Konzentration fast unabhängigen Überführungszahlen der Kaliumsalze fand. Letztere wählte ich zum Gegenstand meiner zweiten Mitteilung und veröffentlichte die Überführungsverhältnisse der Kadmium- und Zinksalze erst am Schlusse in meinem letzten Aufsatze (1859), nachdem ich im Verhalten der komplexen Salze den Schlüssel zur Erklärung gefunden hatte. Der grosse Zeitraum zwischen der Ausführung und der Mitteilung der Bestimmungen, ferner die als richtig angenommene Voraussetzung, dass die Membranen ohne Einfluss auf die Überführungs-

[1]) Pogg. Ann. **106,** 1859.

zahlen sind, endlich die Eile, mit der ich im Kampfe mit meinen Gegnern den letzteren längeren Aufsatz abfasste, werden die inkorrekte Darstellung herbeigeführt haben.

12. Bei meiner neuen Untersuchung der Kadmiumsalze bildete Quecksilber die Kathode und umgab als Ring in dem Gläschen (k) das Röhrchen, welches den Stiel des Stöpsels umfasste (Fig. 1a).

Werden stärkere wässerige Lösungen der Elekrolyse unterworfen, so scheidet sich bei Stromstärken, wie sie gewöhnlich benutzt werden, das Kadmium in der bekannten Modifikation ab, welche leichtlöslich in Quecksilber ist, daher nicht zum Vorschein kommt, sondern sich sogleich in letzterem auflöst. Bei grösserer Verdünnung und von gewisser Stromdichte an tritt es aber als dunkelgraue krystallinische, in Quecksilber unlösliche Dendriten auf. Sie wachsen von der Oberfläche desselben rasch in die Höhe bis zum Rande des Behälters. Um das Herabfallen zu verhindern, müssen sie von Zeit zu Zeit herabgedrückt werden. Ich werde in einem anderen Aufsatz diesen Zustand des Metalles näher beschreiben.

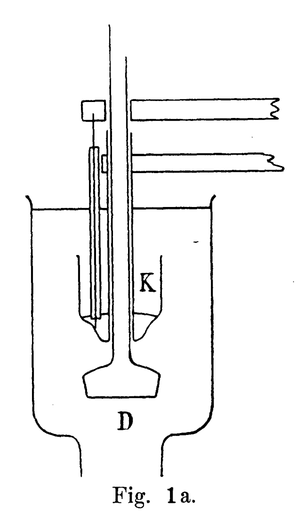


Fig. 1a.

13. In den konzentrierten Lösungen des $CdCl_2$ wurden die Überführungszahlen durch die Benutzung von Darmhäutchen stärker, wie bei irgend einem anderen Salze entstellt. Beide Ionen scheinen dort zur Anode zu wandern, während in Wirklichkeit die Zahlen nur wenig von denen, welche verdünnte Lösungen geben, abweichen (siehe die Tabelle V). Jahn[1]) liess letztere durch seine Schüler ausserordentlich weit bis zu 300 Volumen für 1 Molekülgramm verfolgen.

Chlorkadmium unterscheidet sich dadurch wesentlich von Jodkadmium, welches in konzentrierten Lösungen zu komplexen Molekülen zusammentritt. In verdünnten Lösungen sind ihre Überführungszahlen wenig verschieden. Wie meine neue Bestimmung, die in Tabelle VI, sich befindet, lehrt, giebt CdJ_2 auch ohne tierische Membran die auffallenden Zahlen, wenn sie auch etwas kleiner, wie die früher gefundenen sind.

Ähnlich ist die Überführungszahl des Chlors bei $ZnCl_2$ in wässeriger

---

[1]) Loc. cit.

Lösung, gemäss der Tabelle VII kleiner, wie die mit Membranen früher erhaltene.

14. Ich habe mässig verdünnte Lösungen von $CdCl_2$ benutzt, um zu ermitteln, in welcher Weise die tierischen Häutchen den festgestellten Einfluss auf die Überführungszahlen ausüben.

Eine Lösung, welche 1 Teil $CdCl_2$ in 54 Teilen Wasser enthielt, gab, als sie ohne Aufnahme eines Diaphragmas in dem Apparate Fig. 1 der Elektrolyse unterworfen wurde, die Überführungszahl 0·565 für Cl und 0·435 für Kadmium. (Nr. 1 der Tabelle VIII.)

War eine dünne Thonplatte (von Le Blanc) Boden des zweiten Gefässes (B), so wurden dieselben Zahlen erhalten. (Nr. 2 der Tabelle VIII.)

Als die beiden mittleren Gefässe weggelassen wurden, und die Thonplatte den Boden des Gefässes D bildete, das nur lose, nicht eingeschliffen, auf dem Gefässe A mit der Anode lag, beobachtete man deutlich, wie in der Thonplatte Kataphorese, und zwar in der gewöhnlichen Richtung, nämlich in der der positiven Elektrizität eintrat. Der Spiegel der Flüssigkeit in A erniedrigte sich nämlich stetig; es musste Lösung aus einem Tropfglase von Zeit zu Zeit zugegossen werden, um die Berührung der unteren Seite der Thonplatte zu erhalten und Unterbrechung des Stromes zu verhindern. Da die Überführungszahlen nicht geändert werden, so muss die kataphoretisch durch die Thonmasse getriebene Flüssigkeit ihre quantitative Zusammensetzung behalten, ganz wie bei meinen früheren Versuchen mit der Lösung von $CuSO_4$.

15. Ganz anders gestaltete sich der Vorgang, als die Thonplatte durch ein Darmhäutchen ersetzt war. Der Flüssigkeitsspiegel im unteren Gefässe (A) steigt jetzt langsam, der Durchgang der Flüssigkeit durch die Haut erfolgt also in der entgegengesetzten Richtung, in derjenigen der negativen Elektrizität. Um über die Menge der hindurchgetriebenen Flüssigkeit Näheres zu erfahren, war das untere Gefäss mit seiner Füllung vor Einleitung des Stromes gewogen worden. Aus der bekannten Zusammensetzung liess sich die darin enthaltene Menge des Wassers = 70·0485 g berechnen. Da die Flüssigkeit im unteren Gefäss nach der Elektrolyse 71·2253 g Wasser enthielt, so waren also durch die Kataphorese: 1·1768 g Wasser und bei annähernder Berücksichtigung der an der unteren Seite der Darmhaut hängengebliebenen Lösung: 1·2385 g Wasser hinzugekommen. Dieses Wasser enthielt viel mehr Salz, als in der ursprünglichen Lösung war. Denn gemäss Nr. 5 der Tabelle VIII wurde hier für Chlor die Überführungszahl 0·737, also, da ohne

Diaphragma dieselbe 0·566 ist, um 0·171 höher gefunden. Die Lösung um die Anode ist aber nach der Elektrolyse noch neutral; die in entgegengesetzter Richtung vor sich gehende Überführung des Kadmiums 0·434 wird also um ebenso viel, 0·171, vermindert = 0·263. Wenn daher der Überschuss an Salz im unteren Gefässe nur durch obige Wassermenge hineingekommen ist, so muss dieselbe ausser dem Gehalt der ursprünglichen Lösung, nämlich 0·01603 g $CdCl_2$, noch:

$$0{\cdot}171.0{\cdot}5402 \cdot \frac{CdCl_2}{Ag} = 0{\cdot}07827 \text{ g } CdCl_2.$$

oder zusammen 0·01603 + 0·078·27 = 0·0943 $ClCd_2$ enthalten haben.

Dann war die vom Strom in der Richtung der negativen Elektrizität bewegte Flüssigkeit fast sechsmal konzentrierter, wie die ursprüngliche.

Der hydrostatische Druck der über der Haut befindlichen Flüssigkeitssäule ist von geringer Wirkung. Als der gefüllte Apparat ohne Strom dieselbe Zeit gestanden hatte, betrug die Zunahme des Gewichtes des unteren Gefässes bloss 0·015 g.

In der Darmhaut muss also eine Trennung der ursprünglichen Lösung in eine konzentriertere und eine verdünntere vor sich gehen; erstere wird in der Richtung der negativen Elektrizität weggeführt und sinkt als spezifisch schwerer herab. Über das Verbleiben der letzteren geben die folgenden beiden Versuche Auskunft.

Anstatt die Darmhaut als Boden des zweiten Gefässes an die Teilungsstelle zu legen, wurde sie über den Glasring gespannt und ungefähr in der Mitte der Höhe in dem 13 cm hohen, etwas konischen unteren Gefässe angebracht. Wie Nr. 3 der Tabelle VIII lehrt, wurden jetzt annähernd dieselben Überführungszahlen gefunden. Die Scheidung der gegebenen Lösung findet hier ebenso innerhalb der Darmhaut statt; die konzentriertere Lösung, in der Richtung der negativen Elektrizität nach unten getrieben, giebt nur ihren Salzüberschuss an die Flüssigkeit unterhalb der Darmhaut ab, so dass er hier für die Analyse erhalten bleibt. Die verdünnte Lösung steigt dagegen auf und verteilt sich in der gesamten oberen Flüssigkeit. Da das halbe Volum des unteren Gefässes aber klein ist gegen das des ganzen Apparates, so bleibt in ersterem nur ein geringer Anteil. Die Überführungszahl wird daher annähernd dieselbe, wie bei der Anordnung in Nr. 5.

Dieser Schluss erhält seine Berechtigung durch den Versuch Nr. 4 der Tabelle VIII. Hier war neben der Darmhaut auf dem Glasring ein zweites Diaphragma, nämlich eine dünne Thonplatte von Le Blanc, als Boden des Gefässes ***B*** aufgekittet. Die aufsteigende verdünnte

Lösung der Darmhaut wurde dadurch im unteren Gefässe erhalten. Und da die Kataphorese in der Thonplatte die quantitative Zusammensetzung nicht ändert, so mussten dieselben Überführungszahlen, wie im Versuche Nr. 1, wo kein Diaphragma eingeschaltet war, gefunden werden.

Dasselbe Resultat hat mir die verdünnte Lösung von $MgCl_2$ gegeben.

Es ist längst durch die Arbeiten der Physiologen bekannt, dass tierische Häute in eine Salzlösung getaucht, eine Flüssigkeit aufsaugen, die weniger konzentriert ist, und eine stärkere zurücklassen. Auch hat Quincke[1]) in Flüssigkeiten, welche in Kapillarröhren vom Strome durchflossen wurden, an den Bewegungen hineingebrachter und schwebender kleiner Teilchen mit dem Mikroskop entgegengesetzte Strömungen studiert.

16. Die horizontale Lage der Diaphragmen im Apparate, Fig. 1, ist offenbar ungünstig, um die Kataphorese wahrzunehmen und zu verfolgen. Daher habe ich von Fr. Müller einen anderen (Fig. 2) herstellen lassen, in welchem das Diaphragma (*d*) eine vertikale Lage hat. War es eine Thonplatte, so wurde sie aufgekittet; das Darmhäutchen wurde stramm über das eine Ende der rechtwinklig gebogenen eingeschliffenen Glasröhre (*a*) gebunden. Am anderen Ende derselben befand sich ein weiblicher Schliff, in welchen das Gefäss (*b*) mit der Kathode sich einsetzte. Letztere war, je nach der Salzlösung, entweder eine flache Platindrahtspirale, die in aufgelagerter verdünnter Salzsäure sich befand, oder Quecksilber, in der früher beschriebenen Weise getragen. In dem engen in mm geteilten Glasröhrchen (*c*) werden die Veränderungen, welche die Flüssigkeitsmenge durch die Kataphorese des Stromes erfährt, sichtbar und eventuell messbar.

Bei Benutzung einer Thonplatte sank das Niveau im engen Röhrchen (*c*), welches Salz auch in der Lösung war. Ich wählte KCl, NH_4Cl, $NaCl$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$. Auch bei destilliertem Wasser trat dies trotz der Schwäche des Stromes ein.

Wurde aber eine Darmhaut genommen, so schieden sich diese Salzlösungen in zwei Gruppen. Diejenigen, wie von KCl, NH_4Cl, $NaCl$, auf deren Überführungszahlen das Hautdiaphragma keinen Einfluss äussert, zeigen die Kataphorese in der Richtung der positiven Elektrizität. Das Niveau im Röhrchen (*c*) sank, aber langsamer bei derselben Stromstärke wie bei Anwendung der Thonplatte. So war bei der Lö-

[1]) Pogg. Ann. **113**, 765.

sung des KCl (Dichte 1·007) die Geschwindigkeit des Sinkens etwa fünfmal kleiner.

Die andere Gruppe besteht aus den Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetallen, sowie des Kadmiums. Hier stieg das Niveau im Röhrchen (c). Die Veränderung erfolgte aber langsamer, als die entgegengesetzte bei Benutzung der Thonplatte. In der Lösung von $CdCl_2$ (Dichte 1·016) war sie wohl siebenmal langsamer.

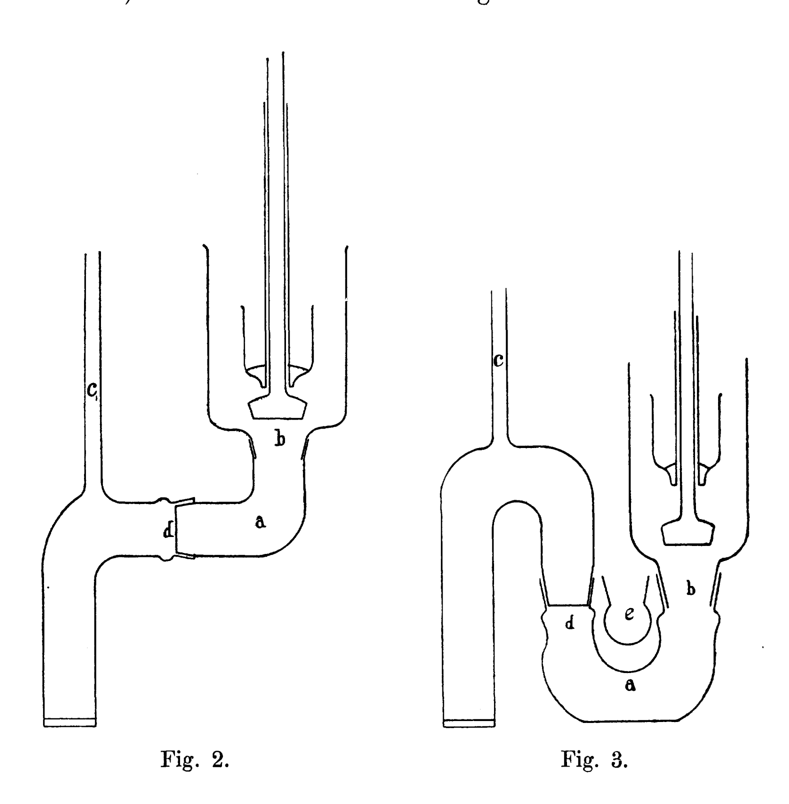


Fig. 2. Fig. 3.

17. In dem Apparate, Fig. 1, tritt der Strom an der nach unten gerichteten Seite der horizontal liegenden Darmhaut ein und verlässt sie an ihrer oberen. Die dichtere und dünnere Lösung von $CdCl_2$, welche hier entstehen, sind daher gezwungen, die Oberflächen zu verlassen und in der umgebenden Flüssigkeit sich zu verbreiten. Giebt man dem Apparate eine Einrichtung, welche den Strom nötigt, in entgegengesetzter Richtung die Haut zu durchlaufen, so werden die dichtere und die dünnere Lösung sich wenig von den Oberflächen entfernen.

Der Apparat, Fig. 3, erfüllt diese Bedingung. Seine Einrichtung

ist so einfach, dass sie keiner näheren Beschreibung bedarf. In demselben wurde für die verdünnte Lösung von $CdCl_2$ die Überführung bestimmt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Glocke (b) durch den Stöpsel geschlossen und dann mit dem U-Rohr (a) aus den Schliffen entfernt. Um die Verdunstung möglichst zu verhindern, erhielt das blossgelegte Diaphragma sogleich als Kappe das aufgeschliffene Glasgefäss (e). So konnte die Flüssigkeit, um die Anode, welche zur Analyse diente, ohne Verlust auf die Temperatur der Umgebung erkalten und der Wägung unterworfen werden.

Die Tabelle IX. giebt die Zahlen, welche die Analyse lieferte; sie sind nur wenig höher für Chlor, wie diejenigen, welche aus den Apparaten ohne Diaphragmen erhalten wurden.

In diesem Apparate habe ich nun auch eine verdünnte Lösung von KCl auf die Überführungsverhältnisse untersucht. Folgende Erwägung veranlasste mich dazu. Da die Kataphorese durch die Haut hier nur in der Richtung der positiven Elektrizität stattfindet, so muss, wenn eine Scheidung der Lösung in eine dichtere und dünnere erfolgt, und erstere in der Richtung der positiven Elektrizität bewegt wird, diese im Apparate, Fig. 1, an der oberen Seite der Haut, die dünnere an der unteren austreten. Sie werden also bei der Elektrolyse diese Lagen behalten. Die Einflusslosigkeit der tierischen Membran auf die Überführungszahlen des Salzes KCl könnte auf diesem Umstande beruhen. Ist es der Fall, so müssen im Apparate, Fig. 3, in dem die Verhältnisse die umgekehrten sind, die stärkeren und schwächeren Lösungen die Oberflächen der Haut verlassen. Die Überführungszahl des Chlors muss dann hier kleiner gefunden werden.

Aber, wie Tabelle X lehrt, gab die Analyse innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Überführung (0·509), wie sie aus den Apparaten ohne Diaphragma hervorgeht. Daher ändert bei KCl die schwache Kataphorese die quantitative Zusammensetzung der Lösung nicht merklich.

18. Die durch die quantitative Analyse festgestellte Thatsache, dass von der Darmhaut im Apparate 1 bei den Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle und des Kadmiums eine dichtere Lösung herabsinkt, und eine dünnere aufsteigt, muss sich in der Bildung von Schlieren an diesen Stellen äussern. Benutzt man stärkere Ströme, so erkennt man dieselben schon mit blossem Auge. Viel deutlicher und bei schwachen Strömen lassen sie sich aber durch die schöne Methode von Töpler[1]) sichtbar machen.

---

[1]) Pogg. Ann. 127, 556.

Die Flüssigkeit befand sich zu dem Ende in zwei aus Spiegelglasplatten zusammengesetzten, ineinander geschobenen Gefässen Fig. 4 von quadratischem Querschnitt. Der untere weitere Teil enthielt die Kadmiumanode (a); im etwas engeren oberen, dessen Boden das Diaphragma bildete, diente als Kathode, wenn ein Kadmiumsalz in Lösung war, Quecksilber, und wenn eines der anderen Salze benutzt wurde, eine flache Platindrahtspirale, umgeben von aufgelagerter verdünnter Säure.

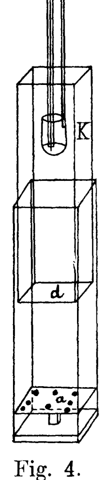


Fig. 4.

Ein hübsches Schauspiel gewähren im Gesichtsfelde des Fernrohrs die Schlieren, wenn sie bei Beginn des Stromes aus beiden Flächen der Darmhaut hervorquellen und sich ab- wie aufwärts in der Flüssigkeit verbreiten. Dies erfolgt am stärksten bei derselben Stromintensität in der Lösung von $CdCl_2$, weniger stark bei $BaCl_2$, $CdCl_2$, $MgCl_2$.

Dient als Diaphragma eine Thonplatte, so werden Schlieren nicht wahrgenommen.

Dies ist auch bei der Darmhaut der Fall, wenn die Salze KCl, NH_4Cl, $NaCl$ in Lösung sind.

Beides steht also im Einklang mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse.

Um das letztgenannte Resultat rein zu erhalten, muss man bei der grossen Empfindlichkeit der Töplerschen Methode die zu benutzenden Häutchen vorher von den Salzspuren, welche sie enthalten, reinigen. Ich hänge sie deshalb, nachdem sie über das engere Plangefäss gespannt sind, in die oberen Schichten von destilliertem Wasser, mit dem das weitere Gefäss gefüllt wird. Stellt man das ganze im Schlierenapparate so auf, dass die Membran im Gesichtsfeld des Fernrohrs erscheint, so sieht man schwache Schlieren längere Zeit von derselben herabfallen. Haben sie aufgehört, so wird das Gefäss mit der Haut herausgenommen und in warmer Luft getrocknet. Es ist nun für die Aufnahme der letztgenannten Salzlösungen geeignet. Meistens erscheinen, wenn die trockene Membran sich vollsaugt, anfangs, ohne dass ein Strom hindurchgeht, leichte herabfallende, nie aber aufsteigende Schlieren, welche nach einiger Zeit aufhören. Erst jetzt darf man den Strom schliessen.

Die Töplersche Methode gestattet auch, die leichten aufsteigenden Strömungen, welche Teilchen der Kadmiumanode in die oberen Schichten der Salzlösung führen, wahrzunehmen. Man hat bloss das Gefäss, Fig. 4, während der Strom hindurchgeht, so aufzustellen, dass die Kadmium-

anode im Fernrohr erblickt wird. Dann sieht man, wie neben den dicken herabfallenden Schlieren, die sich unter ihr ansammeln und eine dunkle ebene Grenzschicht erzeugen, feine von ihrer oberen Fläche sich erheben und langsam emporsteigen. Ist ein Diaphragma vorhanden, so lagern sie sich unter dasselbe.

Da auf diesem optischen Wege viel leichter und schneller, wie durch die quantitative Analyse, das Verhalten der verschiedenen Salze gegen das Hautdiaphragma sich feststellen lässt, so habe ich nicht unterlassen, noch eine Anzahl derselben in dieser Weise zu untersuchen.

Zu den genannten Salzen, welche keine Schlieren an der Darmhaut geben, gesellt sich *LiCl*. Es steht dies im Einklang mit der Thatsache, dass die Überführungszahlen, welche Kuschel[1]) im Apparate mit tierischen Membranen hier fand, mit den Ergebnissen, welchen die Schüler Jahns[2]) ohne Benutzung von Diaphragmen erhielten, innerhalb der Fehlergrenze der Analyse zusammenfallen.

Ohne Schlierenbildung fand ich ferner die Lösungen der Salze, welche die Alkalimetalle mit Jod, Salpetersäure, Essigsäure erzeugen.

Die Metalle, deren Salze bis jetzt bei der Untersuchung keine Schlieren gaben, sind einwertige Elemente. Aber dieser Umstand bedingt ihr Verhalten nicht. Denn Thallium und Silber lieferten, wenn ihre salpetersauren Salze in Lösung waren, beim Stromdurchgang deutliche fallende und steigende Schlieren.

Ebenso geben solche die verdünnten Lösungen der freien Säuren: HCl, HNO_3 und lehren, warum ich früher zu grosse Überführungszahlen bei denselben gefunden habe.

Bis jetzt habe ich noch kein zweiwertiges Metall angetroffen, dessen Salz bei der Kataphorese durch die Darmhaut ohne Schlieren bleibt. Auch die Lösung von $CuSO_4$ giebt solche, sowohl steigende wie fallende, entgegen dem Resultate meiner alten Analyse. Ich bin dadurch veranlasst worden, dieselbe zu wiederholen, und habe nun für die Überführungszahl von SO_4, statt 0·714 die etwas grössere 0·722 gefunden.

Es wird von Interesse sein, andere Membranen, namentlich solche aus dem Pflanzenreiche neben der Darmhaut und der Thonplatte zu untersuchen. Letztere verdankt wahrscheinlich der Abwesenheit der Quellung die Einflusslosigkeit auf die Überführung. Dadurch wird sie sehr wertvoll werden, wenn die Überführungszahlen bei höheren Temperaturen zu bestimmen sind. Denn hier müssen sich die durch die

---

[1]) Wied. Ann. **13**, 295.

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 712 (1901).

Wärmeentwickelung hervorgerufenen Strömungen noch viel störender geltend machen.

Vielleicht ist die Kataphorese der Salzlösungen auch geeignet, die verschiedenen Arten von Membranen, welche im Haushalte der organischen Natur eine so wichtige Rolle spielen, zu unterscheiden und über den Bau und die Wirkungsweise derselben, welche noch so dunkel geblieben sind, uns Aufklärung zu geben.

Und so wünsche ich, dass der Nachteil, den meine durch diesen Vorgang gefälschten Bestimmungen der Überführungszahlen veranlasst haben, durch den Vorteil, welcher aus der besseren Kenntnis desselben hervorgehen muss, einigermassen ausgeglichen werde.

Münster, im September 1901.

Nr.	Temp.	Dichte	Lösung vor der Elektrolyse			Reduz. *Ag*
			wog	gab	Gehalt	
						I.
1.	15·6°		44·9783	2·1224 CuO	1 Teil Salz auf 9·565 Teile H_2O	1·0977
						II.
1.	25°	1·2194	6·0905	1·7900 $AgCl$	1 T. Salz in 3·684 H_2O 1 Mol in 0·8 Vol.	0·8141
1a.	„	„	„	„	„	0·9652
2.	22·8°	1·0145	26·3456	0·6767 „	1 T. Salz in 52·597 H_2O 1 Mol in 11·0067 Vol.	0·3143
2a.	„	„	„	„	„	0·2897
						III.
1.	20°	1·1062	5·5159	1·7598 $AgCl$	1 T. Salz in 7·1045 H_2O 1 Mol in 0·8137 Vol.	0·6853
2.	20°	1·0032	22·8867	0·35815 „	1 T. Salz in 164·25 H_2O 1 Mol in 18·15 Vol.	0·2081
						IV.
1.	23°	1·0906	10·9018	3·5720 $AgCl$	1 T. Salz in 8·1874 H_2O 1 Mol in 0·715 Vol.	0·5836
1.	24°	1·0065	24·0999	0·7037 „	1 T. Salz in 102·1 H_2O 1 Mol in 9·66 Vol.	0·2438
						V.
1.	22°	1·6128	3·0020	2·1934 $AgCl$	1 T. Salz in 1·3458 H_2O 1 Mol in 0·13 Vol.	1·4382
2.	18·7°	1·2896	3·5406	1·5001 „	1 T. Salz in 2·7005 H_2O 1 Mol in 0·383 Vol.	0·75135
						VI.
1.	17°	1·3341	3·4760	1·3652 AgJ	1 T. Salz in 2·2691 H_2O 1 Mol in 0·622 Vol.	0·5949
						VII.
1.	18°	1·3666	5·6223	4·1939 $AgCl$	1 T. Salz in 1·8205 H_2O 1 Mol in 0·2813 Vol.	1·0048
						VIII.
1.	17·2°	1·0155	25·4102	0·7245 $AgCl$	1 T. Salz in 53·988 H_2O 1 Mol in 9·886 Vol.	0·3261
2.	„	„	„	„	„	0·3146
3.	,	„	„	„	„	0·3041
4.	16°	1·0152	25·4065	0·7219 „	1 T. Salz in 54·18 H_2O 1 Mol in 9·941 Vol.	0·2928
5.	22°	1·0076	25·2378	0·5058 „	1 T. Salz in 77·232 H_2O 1 Mol in 14·2 Vol.	0·5405
						IX.
1.	17°	1·0136	25·3594	0·6917 $AgCl$	1 T. Salz in 57·479 H_2O 1 Mol in 10·371 Vol.	0·3953
						X.
1.	17°	1·0096	25·2576	0·8102 $AgCl$	1 T. Salz in 58·923 H_2O 1 Mol in 4·428 Vol.	0·3842

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des gelösten Teiles der Anode		Überführung		Art des Diaphragmas	Mittlere Stromstärke	Zahl der Akkumulatoren
wog	gab	Anion	Kation			
$CuSO_4$.						
34·0636	1·4796 *CuO*	0·714	0·286	Darmhaut		
$BaCl_2$.						
20·0780	6·6006 *AgCl*	0·644	0·356	1 Seidengewebe	0·13 A.	4
20·8194	6·9538 „	0·648	0·352	1 Thon (*Le Blanc*)	0·14 A.	4
26·7857	0·9290 „	0·576	0·424	2 Seidengewebe	0·06	20
27·0489	0·9168 „	0·575	0·425	1 Thon, 1 Seide	0·055	20
$CaCl_2$.						
18·1794	6·3795 *AgCl*	0·675	0·325	1 Seidengewebe	0·1 A.	3
27·6447	0·5971 „	0·596	0·404	1 Thon	0·04	20
$MgCl_2$.						
18·1054	6·4505 *AgCl*	0·719	0·281	1 Seidengewebe	0·13 A.	4
28·2512	1·0310 „	0·649	0·351	1 Seidengewebe	0·07	20
$CdCl_2$.						
18·5729	14·6827 *AgCl*	0·556	0·444	ohne	0·07 A.	12
15·0438	6·9424 „	0·555	0·445	ohne	0·075	6
CdJ_2.						
16·1175	7·4267 *AgJ*	1·085	—0·085	ohne	0·11	
$ZnCl_2$.						
15·8240	12·8525 *AgCl*	0·953	0·047	ohne	0·11	3
$CdCl_2$.						
28·6379	1·0618 *AgCl*	0·565	0·435	ohne	0·05 A.	40
26·5297	0·9941 „	0·568	0·432	Thon (*Le Blanc*)	0·05 A.	40
28·6677	1·1165 „	0·743	0·257	Darmhaut auf dem Glasring	0·05	40
25·3801	0·94035 „	0·564	0·436	Darmhaut auf dem Glasring und Thonplatte unter Gefäss *B*	0·05	40
72·2047	1·9750 „	0·737	0·263	Darmhaut	0·07 A.	40
$CdCl_2$.						
39·6184	1·3925 *AgCl*	0·593	0·407	Darmhaut	0·05	30
KCl.						
38·9102	1·5082 *AgCl*	0·509	0·491	Darmhaut	0·09	18

Über die Ausfällung der Kolloide durch Elektrolyte.

Von

W. R. Whitney und **J. E. Ober.**

Der Zweck dieser Mitteilung besteht darin, einige von uns im Verlauf von Versuchen über die Koagulation von kolloidalen Lösungen erhaltenen Resultate zur Darstellung zu bringen.

Linder und Picton[1]) fanden, dass, wenn eine kolloidale Lösung oder, ihrer Bezeichnung gemäss, Pseudolösung von Arsentrisulfid durch ein Salz, etwa Chlorbaryum, gefällt wird, eine kleine Menge des Baryums zugleich mit dem Sulfid ausfällt, während die entsprechende Menge des negativen Bestandteils, des Chlors, in der Lösung zurückbleibt. Das mitgefällte Baryum kann aus dem Niederschlage durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden; dagegen ist es möglich, durch Behandlung mit Salzlösungen das Baryum im Niederschlage durch das positive Ion des betreffenden Salzes zu ersetzen. Diese Erscheinung ist sicherlich recht merkwürdig und verdient weiter untersucht zu werden. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Erscheinung des Mitreissens und Zurückhaltens sonst löslicher Substanzen durch Niederschläge wird sie wohl von höchster Bedeutung und auch für den Analytiker von besonderem Interesse sein. Um die von Linder und Picton erzielten Resultate zu bestätigen und zu erweitern, wurde eine kolloidale Schwefelarsenlösung dargestellt durch Hinzufügen einer Lösung von Mercks chemisch reiner arseniger Säure in kleinen Portionen zu einem Überschuss einer gesättigten wässerigen Schwefelwasserstofflösung; die Verhältnisse wurden so gewählt, dass eine annähernd 1%ige Lösung von Schwefelarsen entstand. Der Überschuss an Schwefelwasserstoff wurde darauf durch Hindurchleiten von gereinigtem Wasserstoffgas aus der Lösung entfernt. Es resultierte auf diese Weise eine tief zitronengelbe Lösung, die im reflektierten Lichte undurchsichtig, im durchgehenden Lichte durchsichtig erschien; auch durch bestes Filtrierpapier ging die Lösung bis auf unwägbare Spuren von sich niederschlagendem Sulfid klar hindurch. Sie zeigte unter dem Mikroskop

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

nicht das geringste Anzeichen von Heterogenität. Das in diesen Versuchen benutzte Wasser war zweimal destilliert, das zweite Mal aus einer alkalischen Permanganatlösung und hatte den Reinheitsgrad des für elektrische Leitfähigkeitsmessungen gewöhnlich gebrauchten Wassers. Eine ungefähr 1%ige Lösung von Chlorbaryum wurde durch Auflösen des krystallisierten Salzes in Wasser hergestellt. 30 ccm dieser Lösung wurden zu 200 ccm der kolloidalen Lösung hinzugefügt, wodurch das Schwefelarsen augenblicklich und vollständig ausgefällt wird. Der Niederschlag wurde abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mit Silbernitrat gab. Das Baryum im Filtrat wurde als Sulfat gefällt und gewogen; zu gleicher Zeit führte man eine Baryumbestimmung in 30 ccm der gebrauchten Chlorbaryumlösung aus. Das Gewicht des erhaltenen Baryumsulfats war in den beiden Fällen 0·2590 g, bezw. 0·2849 g, entsprechend 0·1523, resp. 0·1675 g Baryum; das ausgefällte Sulfid hielt folglich 0·0152 g Baryum zurück. Die Chlorbestimmung wurde durch Fällung als Silberchlorid ausgeführt und ergab im Filtrat vom Schwefelarsenniederschlag 0·0863 g und in 30 ccm der ursprünglichen Chlorbaryumlösung 0·0865 g. Durch diese Zahlen wird bewiesen, dass das Chlor vom Sulfidniederschlage nicht in messbaren Mengen zurückgehalten wird.

Um den Einfluss der Konzentration der Kolloids auf die Erscheinung zu bestimmen, wurden 100 ccm der kolloidalen Lösung genommen und auf 200 ccm, das im ersten Versuche verwendete Volum, verdünnt. 30 ccm der Chlorbaryumlösung wurden hinzugefügt und die analytischen Bestimmungen genau wie oben ausgeführt. Die Menge des vom Sulfid zurückgehaltenen Baryums ergab sich zu 0 0078 g. In einem dritten Versuche endlich wurden 100 ccm der kolloidalen Lösung, 80 ccm Wasser und 50 ccm der Chlorbaryumlösung miteinander vermischt und weiter verfahren wie in den ersten zwei Versuchen. Das vom Sulfid zurückgehaltene Baryum betrug hier 0·0075 g. Da die beiden letzten Zahlen praktisch die Hälfte der vorher gefundenen Zahl (0·0152) ausmachen, so folgt, dass das Kolloid eine Menge des Baryums zurückhält, welche von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, der Menge des Sulfids dagegen proportional ist, und zwar drückt sich das Verhältnis der Bestandteile im Niederschlag annähernd durch die Formel $90\,As_2S_3 + 1\,Ba$ aus. Der folgende Versuch, der eine Wiederholung des von Linder und Picton angewendeten Verfahrens ist, zeigt, dass das im Niederschlage zurückgebliebene Baryum als an Sulfid adhärierend aufzufassen ist. 100 ccm der kolloidalen Lösung wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 30 ccm der Chlorbaryumlösung koaguliert.

Der sorgfältig bis zur Entfernung jeder Spur von Chlor ausgewaschene Niederschlag wurde dann in Berührung mit einer verdünnten Chlorammonlösung für zwei Tage sich selbst überlassen. Der Niederschlag wurde darauf wiederum filtriert und das Baryum in der Chlorammonlösung als Sulfat bestimmt; auf diese Weise fand man 0·071 g Baryum oder 90 % des vom Sulfid überhaupt zurückgehaltenen Baryums. Wiederholung dieser Versuche gab ein im wesentlichen gleiches Resultat. Diese Menge wurde also dem ausgewaschenen Sulfid durch die Chlorammonlösung entzogen. Dies steht in Übereinstimmung mit Linder und Pictons Beobachtungen, nach welchen das vom Arsentrisulfid gebundene Metall durch andere Metalle mittels Behandlung mit den entsprechenden Metallsalzlösungen ersetzt werden kann. Die natürliche Folgerung aus diesen Versuchen besteht darin, dass das Kolloid eine Hydrolyse des Salzes bewirkt, und der sich bildende Niederschlag die Base zurückhält, während die in Freiheit gesetzte Säure im Filtrat zurückbleibt. Wie ein solches Mitreissen eines basischen Hydrats unter Freiwerden von Säure zustandekommt, muss allerdings als unerklärt dahingestellt werden. Wir überzeugten uns, dass das Filtrat in den obigen Versuchen freie Säure enthielt, während die Lösung vorerst neutral reagierte, und dass die durch Filtration mit Alkali gefundene Menge mit unserer Annahme übereinstimmt. Beispielsweise fand sich in den Fällen, wo 200 und 100 ccm der kolloidalen Lösung gebraucht wurden, die freie Säure im Filtrat als zu 0·0081, bezw. 0·0038 g Chlor äquivalent. Die grosse Verdünnung der Lösungen machte die Bestimmungen schwierig; jedoch stimmen die erhaltenen Werte sehr gut mit den aus dem mitgefällten Baryum sich berechnenden 0·0079 und 0·0039 g resp. überein.

Diese Fähigkeit von Substanzen, die man als chemisch inert anzusehen pflegt, neutrale Salze in Gegenwart von Wasser zu zerlegen und einen ihrer Bestandteile, den sauren oder basischen, in irgend einer Form zu binden, wurde im Falle fester Körper, insbesondere poröser Materialien, wie Knochenkohle, Kieselsäure, koagulierte Kolloide u. s. w. schon früher entdeckt und von van Bemmelen[1]) und anderen Forschern zum Gegenstand sehr interessanter Untersuchungen gemacht. Quantitative Verfolgung dieser Erscheinung im Falle fester Körper wird aber wohl kaum im stande sein, zu solchen interessanten Resultaten zu führen, wie sie vom Studium der augenscheinlich wesensverwandten Erscheinung im Falle kolloidaler Lösungen zu erwarten

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 321 (1900).

sind. Wir betrachteten es als sehr wahrscheinlich, dass in den zur letzten Klasse gehörenden Phenomenen manche interessante quantitative Beziehungen entdeckt werden können.

Um nachzusehen, ob die im Falle des Baryums gefundenen Gesetzmässigkeiten auch im Falle anderer Metallsalze auftreten, wurden die oben beschriebenen Versuche mit Strontium, Calcium und Kaliumchlorid statt Chlorbaryum ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind zusammen mit denen, die sich aufs Baryumsalz beziehen, in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Das Calcium wurde als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen. Das Strontium wurde als Karbonat gewogen. Die erste Kolonne giebt den Betrag der gebrauchten kolloidalen Lösung, die zweite das Volum des hinzugefügten Wassers, die dritte das Volum des verwendeten Fällungsmittels, die vierte das Gewicht des Metalls im Fällungsmittel, die fünfte das Gewicht des vom Niederschlag zurückgehaltenen Metalls, die sechste das Gewicht des Chlors berechnet aus der im Filtrat gefundenen freien Säure, die siebente das Gewicht des Chlors, welches dem in der fünften Kolonne angegebenen Metallgewicht entspricht.

Kolloidale Lösung ccm	Wasser ccm	Koagulationsmittel ccm	Gesamtmetall g	Vom Niederschlag zurückgehaltenes Metall g	Chlor als freie Säure g	Säure ber. aus Metallgewicht
			Calciumchlorid.			
100	100	25	0·0724	0·0020	0·0036	0·0036
200	—	25	0·0724	0·0038	0·0073	0·0067
100	100	25	0·0724	—	0·0041	0·0036
			Strontiumchlorid.			
200	—	25	0·1071	0·0072	—	—
200	—	25	0·1071	0·0083	—	—
100	100	25	0·1071	—	0·0040	—
			Baryumchlorid.			
200	—	30	0·1675	0·0152	0·0081	0·0079
100	100	30	0·1675	0·0078	0·0038	0·0039
100	80	50	0·2791	0·0075	—	—
			Kaliumchlorid.			
100	—	—	2·0	0·0032	0·0030	0·0029
200	—	—	5·0	—	0·0073	—

In der folgenden kleinen Tabelle sind die Mengen der von 100 ccm des Kolloids zurückgehaltenen verschiedenen Metalle zusammengestellt. Die dritte Kolonne enthält die Menge der entsprechenden Metalle, die dem adsorbierten Baryum chemisch äquivalent sind. Dieses Element wurde als Vergleichsbasis gewählt, weil seine quantitative Bestimmung am genauesten ist.

I.	II. (Beob. in g)	III. (Berechn. in g)
Ca	0·0019 0·0020	0·0022
Sr	0·0036 0·0041	0·0049
Ba	0·0076	0·0076
K	0·0036	0·0043

Mit einer anderen Lösung des Kolloids, welche 19 g Arsentrisulfid im Liter enthielt, wurden folgende Resultate erhalten.

Kolloid ccm	Chloridlösung 25 ccm	Menge des hinzugefügten Salzes in g	Vom Niederschlag zurückgehaltenes Metall g	Chlor ber. als Säure g
50	*Ba*	0·1394	0·0050	0·0019
50	*Ba*	0·1394	0·0035	0·0021
50	*Ca*	0·0706	0·0015	—
50	*Ca*	0·0706	0·0017	—
50	*Ca*	0·0706	—	0·0017
50	*Sr*	0·1071	—	0·0021
50	*K*	2·0	—	0·0021
100	*Ba*	0·1394	0·1019	0·0039
100	*Ba*	0·1394	—	0·0039
100	*Sr*	0·1071	—	0·0042
100	*Ca*	0·0706	—	0·0041
100	*Ca*	0·0706	—	0·0040
100	*K*	2·00	—	0·0038

In diesen letzten Versuchen wurde wegen Zeitmangel die direkte Bestimmung des vom Niederschlag mitgerissenen Metalls nicht ausgeführt; als dessen Mass diente die Menge der im Filtrat gefundenen freien Säure, was nach den vorhergehenden Versuchen, in denen beide Bestimmungsweisen zu denselben Resultaten führten, berechtigt ist. Eine Betrachtung der Zahlen der letzten Tabelle zeigt, dass die Mengen der in Freiheit gesetzten Säure in allen vergleichbaren Versuchen innerhalb der Versuchsfehler identisch sind, und folglich, dass äquivalente Mengen der vier Metalle vom kolloidalen Niederschlag zurückgehalten werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammengefasst sind die folgenden. Im Falle eines der untersuchten Kolloide wurde festgestellt: Erstens dass die Zusammensetzung des niedergeschlagenen Kolloids mit Bezug auf seinen Gehalt an Elektrolyt sowohl von seiner eigenen Konzentration in der Lösung wie von derjenigen des ausfällenden positiven Ions unabhängig ist; zweitens, dass das Kolloid eine Hydrolyse des Salzes bewirkt, indem es die Basis absorbiert und die Säure in der Lösung hinterlässt; durch Vergleich des Verhaltens verschiedener Elektrolyte wurde festgestellt, dass verschiedene Metalle in den kolloidalen Niederschlag im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalente eingehen.

Massachusetts Institute of Technology.

Referate.

57. Über die Abhängigkeit der elektrolytischen Überführung und der elektromotorischen Kraft reversibler Elemente von physikalischen Einflüssen von R. Gans (Ann. d. Physik **6**, 315—330. 1901). Nachstehend sind in kurzem Auszuge die Resultate zusammengefasst, welche in physikalisch-chemischer Beziehung interessant sein dürften. Betreffs der theoretischen und experimentellen Einzelheiten der auf Veranlassung von Prof. F. Braun ausgeführten Arbeit verweise ich auf die oben angegebene Abhandlung.

I. Theoretischer Teil.

Wir wollen die Abhängigkeit der elektrolytischen Überführungszahlen von physikalischen Parametern aus der Abhängigkeit elektromotorischer Kräfte von den entsprechenden Parametern zu ermitteln suchen; zu diesem Zwecke wollen wir einige in dieser Arbeit benutzte Bezeichnungen festlegen.

Als Elemente erster Art bezeichnen wir Konzentrationsketten von folgender Zusammensetzung: die Anode und die Kathode bestehen aus demselben Metall, als Flüssigkeiten sind Salzlösungen dieses Metalls verwendet, die sich nur durch ihre Konzentrationen unterscheiden. Ein Beispiel der Elemente dieser Art ist:

$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ h_1 \end{array} \right| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ h_2 \end{array} \left| Zn. \right.$$

h bedeutet hier, wie im folgenden, ein Mass der Konzentration.

Als Elemente zweiter Art bezeichnen wir Ketten von folgendem Typus:

$$Hg \left| Hg_2SO_4 \text{ festes Salz} \right| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ h_1 \end{array} \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 \\ h_2 \end{array} \right| Hg_2SO_4 \text{ festes Salz} \left| Hg. \right.$$

Als Elemente dritter Art bezeichnen wir ein System von zwei gegeneinander geschalteten Ketten mit Flüssigkeiten verschiedener Konzentration nach Art des Helmholtzschen Chlorzink-Kalomelelements, so dass wir folgendes Schema bekommen:

$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnCl_2 \\ h_1 \end{array} \right| Hg_2Cl_2 \left| Hg \right| - \left| Hg \right| Hg_2Cl_2 \left| \begin{array}{c} ZnCl_2 \\ h_2 \end{array} \right| Zn.$$

Schliesslich nennen wir Elemente vierter Art die nach dem Typus des Daniellschen Elements zusammengesetzten Ketten.

Die Vorgänge bei Stromdurchgang in allen diesen Elementen sind reversibel, wenn wir von der Diffusion absehen. Die Joulesche Wärme kann nämlich vernachlässigt werden, da sie dem Quadrat der unendlich klein anzunehmenden Stromstärke proportional ist, während die übrigen Energieumsätze der ersten Potenz der Stromintensität proportional sind.

Wir bezeichnen im folgenden alle auf die konzentriertere Lösung bezüglichen Grössen mit dem Index 1, die auf die verdünntere bezüglichen mit 2. Ferner führen wir eine Grösse k ein; diese bedeutet bei Elementen erster Art

$\frac{1}{1-n}$, bei Elementen zweiter Art $\frac{1}{n}$, wo n die Überführungszahl des Kations ist. Bei Elementen dritter und vierter Art ist $k = 1$.

Bedeutet E die elektromotorische Kraft eines Elements erster oder zweiter Art, E' die des entsprechenden Elements dritter Art, so ist:

$$kE = E'. \qquad (1)$$

Messen wir E und E' in ihrer Abhängigkeit von irgend einem Zustandsparameter (Druck, Temperatur u. s. w.), so ergiebt sich daraus k in seiner Abhängigkeit von diesem Parameter.

Unbequem ist bei Benutzung dieser Formel, dass an zwei verschiedenen Elementen Messungen gemacht werden müssen, wir können aber auf Grund der Prinzipien der Thermodynamik in jedem einzelnen Falle Gleichungen aufstellen, in denen nur die elektromotorische Kraft eines einzigen Elements vorkommt.

So ergiebt sich für die Abhängigkeit vom Druck p:

$$\frac{\partial kE}{\partial p} = -\left|\frac{\partial v}{\partial s}\right|_1^2. \qquad (2)$$

Hier bedeutet v das Volum der Lösung, s die in derselben enthaltene Salzmenge, gemessen in Grammäquivalenten, und es möge $\left|\frac{\partial v}{\partial s}\right|_1^2 = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_2 - \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_1$ sein.

Für Elemente dritter und vierter Art ergiebt sich aus (2) speziell:

$$\frac{\partial E'}{\partial p} = -\left|\frac{\partial v}{\partial s}\right|_1^2. \qquad (3)$$

Die rechte Seite lässt sich aus bekannten Daten leicht berechnen. Es ist:

$$v = (w + s)\,\varphi,$$

wo w die Masse des Wassers, s die Masse des Salzes, φ das spez. Volum der Lösung ist. Setzen wir ferner als Konzentrationsmass:

$$\frac{s}{w+s} = h,$$

so ist:

$$\frac{\partial v}{\partial s} = \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial h}(1-h).$$

Messen wir $\frac{\partial E}{\partial p}$, so ergiebt sich aus (2) leicht $\frac{\partial k}{\partial p}$.

Fassen wir die Überführungszahlen als Funktionen der Temperatur auf, so gilt die Helmholtzsche Formel, welche aus der elektromotorischen Kraft und ihrem Temperaturkoëffizienten die Wärmetönung des chemischen Prozesses berechnen lässt, nicht mehr, sondern:

$$E - T\frac{\partial E}{\partial T} - ET\frac{\partial\, lg k}{\partial T} = N \qquad (4)$$

ist die vervollständigte Helmholtzsche Formel, wenn N die Wärmetönung des chemischen Prozesses, für ein Äquivalent berechnet, darstellt.

Hier ergiebt sich also aus der Abweichung von der Helmholtzschen Formel $\frac{\partial k}{\partial T}$.

II. Experimenteller Teil.

Die Abhängigkeit der Überführungszahlen des Zinksulfats vom Druck habe ich experimentell ermittelt. Als Element diente mir eine Kette von der Zusammen-

setzung $Zn \mid \underset{h_1}{ZnSO_4} \mid \underset{h_2}{ZnSO_4} \mid Zn$,

jedoch ersetzte ich das Zink der Elektroden durch elektrolytisch hergestelltes Zinkamalgam. Die elektromotorische Kraft wurde in ihrer Abhängigkeit vom Druck in einer Cailletetschen Pumpe gemessen; es ergab sich:

p in Atm.	E in 0·001 Volts	$\frac{\Delta E}{\Delta p}$ in $\frac{0{\cdot}001 \text{ Volts}}{100 \text{ Atm.}}$
0	16·44	
		0·23
150	16·79	
		0·23
300	17·13	
		0·22
450	17·46	
		0·20
300	17·16	
		0·21
150	16·84	
		0·22
0	16·51	

Demnach stellt sich die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft dieses Elements vom Druck durch die Formel dar:

$$E = 0{\cdot}01644\,(1 + 0{\cdot}000134\,p) \text{ Volts},$$

wo p die Zahl der Atmosphären Überdruck bedeutet.

Ferner war bei meinen Lösungen:

Lösung	sp. Gew. $\frac{18^0}{18^0}$	$h = \frac{s}{w+s}$	$\varphi \frac{18^0}{18^0}$	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta h}$	$\frac{\partial v}{\partial s}$
1	1·0600	0·05813	0·9434	— 0·964	0·0354
2	1·0060	0·00589	0·9940	— 0·968	0·0317

(In dieser Tabelle sind w und s in Grammen und nicht in Grammäquivalenten gemessen.)

So haben wir die Endformel:

$$1 - n = 0{\cdot}699\,(1 + 0{\cdot}00012\,p),$$

wo p in Atmosphären zu messen ist.

Aus diesem Resultat und der Änderung der Leitfähigkeit mit dem Druck ergiebt sich die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit vom Druck, und zwar können wir aus dem verhältnismässig grossen Druckkoëffizienten der Leitfähigkeit schliessen, dass die relativen Änderungen der Ionenbeweglichkeiten u und v mit dem Druck beim Zinksulfat in gleichem Sinne und ziemlich gleicher Grösse erfolgen.

R. Gans.

---

58. **Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion** von Theodor Paul und Otto Sarwey. 7. Abhandlung: Bakteriologische Prüfung der Hände nach vorausgegangener Desinfektion mit Quecksilberverbindungen, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Theorien. (Münch. medizin. Wochenschr. 1901, No. 36, 37 u. 38.) Aus dieser umfangreichen Experimentaluntersuchung sei an dieser Stelle folgendes mitgeteilt.

Die Desinfektionskraft der Quecksilberverbindungen, wie auch anderer Metallsalze, steht im innigen Zusammenhange mit deren elektrolytischer Dissociation, und zwar ist die Giftwirkung um so stärker, je grösser die Konzentration der Metallionen

in der Lösung ist. In hochprozentigem Äthylalkohol sind die Salze sehr wenig dissociiert, und dies ist grösstenteils die Ursache, warum im allgemeinen eine alkoholische Sublimatlösung viel schlechter desinfiziert, als eine wässerige Lösung. Für die Desinfektion der menschlichen Hand kommen hauptsächlich zwei Punkte in Betracht: einmal muss die betreffende Desinfektionsflüssigkeit genügend tief in die fettreiche Haut eindringen, und andererseits muss sie genügend giftig wirken. Wässerige Sublimatlösungen töten zwar die hierbei in Frage kommenden Bakterien in kurzer Zeit ab, doch vermögen sie nicht genügend bis zu den in die tieferen Schichten der Haut eingebetteten Mikroorganismen vorzudringen. Die Lösungen in hochprozentigem Äthylalkohol, welche die Haut ziemlich stark imbibieren, haben den bereits oben erwähnten Nachteil, dass sie wegen der geringen Dissociation des Salzes nur eine geringe Giftwirkung ausüben.

Würden diese Überlegungen für die Desinfektion der Haut allein massgebend sein, so müsste ein Lösungsmittel sicheren Erfolg versprechen, welches einmal ein starkes Fettlösungsvermögen hat, und in welchem andererseits das Sublimat genügend stark elektrolytisch dissociiert ist, um seine Giftwirkung zu entfalten. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wurden zunächst Versuche mit Aceton angestellt, welches ein bedeutend grösseres Fettlösungsvermögen besitzt, als der Äthylalkohol, während das elektrolytische Dissociationsvermögen annähernd gleich gross ist. Ferner wurde Methylalkohol als Lösungsmittel für das Sublimat benutzt, dessen Fettlösungsvermögen zwar nur wenig grösser ist, als das des Äthylalkohols, während gelöste Elektrolyte in ihm weitergehend dissociiert sind, als in letzterem. Wenn auch beide Desinfektionsmethoden eine vollständige Keimfreiheit der Haut nicht herbeizuführen vermochten, so liess sich doch andererseits nicht verkennen, dass die theoretischen Erwägungen, welche zur Anwendung dieser Lösungsmittel führten, sich in der Praxis als stichhaltig erwiesen und zu weiteren Versuchen in dieser Richtung einladen. *Th. Paul.*

Bücherschau.

Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Messtechnik von W. Jäger. VIII + 138 S. Halle, W. Knapp 1902. Preis M. 6.—.

Nächst den Widerständen sind gegenwärtig elektrische Spannungen die am genauesten herzustellenden und zu messenden elektrischen Grössen, während Elektrizitätsmengen (mit dem Voltameter) oder gar Stromstärken weit weniger genau unmittelbar bestimmt werden können. Wenn demgemäss heute ein Gesetz über die elektrischen Grundeinheiten erlassen werden sollte, so müsste man sachgemäss für Widerstände und Spannungen die Einheiten angeben und nicht wie zur Zeit für Widerstände und Stromstärken. Bis eine solche gesetzliche Regelung eintritt, wird es allerdings noch recht lange dauern; inzwischen hat aber der messende Experimentator allen Grund, seine Werte auf Spannungen und Widerstände zu beziehen, wenn es sich um einen genauen Anschluss an wohldefinierte Grössen handelt.

In dem vorliegenden Werke findet sich aus der Feder eines an der Entwickelung dieser Angelegenheit selbst nahe beteiligten Forschers alles Erforderliche angegeben, sowohl um laufende Messungen in förderlichster Gestalt, wie auch um

Präzisionsmessungen von letzter Genauigkeit auszuführen. Da sich alle Gleichstrommessungen mittels eines entsprechenden Apparates (Kompensators) ohne weiteres auf Widerstands- und Spannungsmessungen zurückführen lassen, so bedeutet dies einen ganz erheblichen Teil der elektrischen Messtechnik überhaupt. Daher wird sich das schön gedruckte und illustrierte Büchlein alsbald einen dauernden Platz auf dem Arbeitstische des Elektrikers, insbesondere auch des Elektrochemikers erobern. Für die Elektrochemie insbesondere bedeutet es einigermassen einen Triumph, da sie der Elektrik dies ausgezeichnete Messhilfsmittel zugänglich gemacht hat. Denn ohne die neuere physikalische Chemie wäre die hier vorliegende Entwickelung nicht möglich gewesen, da nur sie über die sekundären Erscheinungen und ihre Deutung und Vermeidung erschöpfende Auskunft hat geben können. *W. O.*

XIII. Congrès international de Médecine, Paris 1900. Comptes rendus, publ. sous la direction de A. Chauffard. 158, 147 u. 235 S. Paris, Masson & Cie. 1900.

Von den drei Teilen dieses Berichtes bezieht sich der erste auf Anatomie, der zweite auf Histologie und Embryologie, der dritte auf Physiologie, sowie biologische Physik und Chemie. Bei den engen Beziehungen, welche sich zwischen der physikalischen Chemie und der Biologie hergestellt haben und sich täglich weiter entwickeln, wird dieser dritte Teil auch für die Leser der Zeitschrift ein näheres Interesse haben. Eine Durchsicht der mitgeteilten Arbeiten zeigt in der That das Vorhandensein derartiger Beziehungen auf das deutlichste, doch ist die Zahl derselben zu gross, als dass sie hier einzeln angeführt werden könnten.

W. O.

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie von J. H. van't Hoff. Erstes Heft: Die chemische Dynamik. Zweite Auflage. XI + 251 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 6.—.

Dem Berichterstatter gereicht es zu besonderer Freude, die vorliegende zweite Auflage der alsbald berühmt gewordenen Vorlesungen anzuzeigen. Es ist ein erfreuliches Zeichen für das weitverbreitete Interesse an der allgemeinen Chemie, welches in diesem schnellen Verbrauch der ersten Auflage zu Tage tritt. Über das Buch selbst braucht nichts hinzugefügt zu werden. *W. O.*

Annuaire pour l'an 1902, publié par le bureau des longitudes. Paris, Gauthier-Villars. Preis 1 fr. 50.

Neben seinem bekannten, zuverlässigen Inhalte bringt dieser Jahrgang folgende Abhandlungen: Drahtlose Telegraphie von Poincaré; Mehrphasenströme von Cornu; Anwendung der Dezimalteilung des Kreises in der Schiffahrt von Guyon; das Observatorium auf dem Gipfel des Montblanc von Janssen.

Bemerkenswert ist, dass auch in diesem klassischen Tabellenwerke die mitgeteilte Atomgewichtstabelle (die sich der internationalen anschliesst) als Bezugszahl den Wert $O = 16$ enthält. *W. O.*

Am 14. Januar 1902 verschied in Christiania

CATO MAXIMILIAN GULDBERG.

Die chemische Mechanik wird im Gesetze der Massenwirkung dauernd den Stempel seines Geistes tragen.

Gleichgewichte im System: Natriumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser.

Von

C. H. Ketner[1]).

(Mit 14 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die Gleichgewichte einiger Systeme aus Alkalisalz, Alkohol und Wasser, welche zwei flüssige Schichten zu bilden vermögen, sind schon früher von De Bruyn[2]) untersucht worden. Zu diesen Systemen gehören u. a. Kaliumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser und Kaliumkarbonat —Methylalkohol—Wasser. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, durch die Untersuchung des Systems Natriumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser, die Änderungen darzuthun, welche in den Gleichgewichten eines derartigen Systems durch die Verwechselung der genannten Salze bedingt sind. Ausserdem habe ich, veranlasst durch die theoretischen Erörterungen Schreinemakers, auch die Gasphase in Betracht gezogen, indem ich den Druck dieser Phase bestimmte, einen Teil der Quadrupellinie entlang, und den Einfluss untersuchte, welchen der Zusatz kleiner Mengen Natriumkarbonat auf den Siedepunkt von Wasseralkoholgemischen ausübt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieser Zusatz sowohl eine Erhöhung als eine Erniedrigung des Siedepunktes verursachen kann, welcher Unterschied bedingt ist durch die Zusammensetzung des Wasseralkoholgemisches.

Die Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung untersucht wurde, befanden sich nicht unter eigenem, sondern unter Atmosphärendruck. Es ist schon mehrfach dargethan worden, dass die dadurch verursachte Änderung der Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten innerhalb der Grösse der Analysenfehler bleibt.

Die Analyse der Flüssigkeiten geschah in folgender Weise: der Alkoholgehalt wurde gefunden durch Destillation einer bestimmten

---

[1]) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation. Leiden. L. van Nifterik 1901.

[2]) Diese Zeitschr. **32**, 63 (1900).

Menge der Flüssigkeit und Bestimmung des spezifischen Gewichtes des gewogenen Destillats, woraus mit Hilfe von Hehners Tabelle[1]) die Menge des destillierten Alkohols berechnet wurde; der Salzgehalt durch Titration. Beim Destillieren wurden Vorsichtsmassregeln genommen, zwecks Verhütung eines Verlustes an Alkoholdampf.

Nur bei den metastabilen Phasen waren noch besondere, später zu erwähnende Kautelen notwendig.

II. Die binären Systeme.

1. Das binäre System: Natriumkarbonat—Wasser.

Als Vorbereitung für das Studium des ternären Systems war es notwendig, die Beschaffenheit der drei binären Systeme zu kennen.

Die Hydrate des Natriumkarbonats und die Löslichkeit dieser Hydrate sind schon mehrmals Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Loewell[2]) hat gezeigt, dass es ausser dem gewöhnlichen Hydrate Z_{10} noch zwei Hydrate Z_7 giebt, also $Z_{7\alpha}$ und $Z_{7\beta}$, und ein Hydrat Z_1. Die Hydrate $Z_{7\alpha}$ und $Z_{7\beta}$ bekam Loewell nur durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen unter Luftabschluss; bei Öffnung der Gefässe krystallisierte unmittelbar eine grössere Menge Z_{10} aus, und er zog daraus den Schluss, dass diese Hydrate nur in Lösungen bestehen könnten, welche übersättigt an Z_{10} waren. Ich werde unten zeigen, dass dieser Schluss unrichtig ist.

Ferner geht aus den Untersuchungen Andreaes[3]) hervor, dass es keine anderen Hydrate als die oben genannten giebt, weshalb alle Angaben in den Handbüchern über Z_2, $Z_{2^1/_2}$, Z_3, Z_5, Z_6, Z_{15} ungenauen Beobachtungen zugeschrieben werden müssen, insofern als diese Objekte keine einheitlichen Hydrate, sondern Gemische zweier Hydrate oder mit Mutterlauge behaftete Hydrate gewesen sind.

Ich habe dieses Resultat durch Anwendung einer anderen Methode bestätigt gefunden, indem ich das Hydrat Z_{10} über Gemische von Wasser und Schwefelsäure verschiedener Konzentration stellte und den Wasserverlust bestimmte[4]). Über den wasserreichen Gemischen ist der

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **19**, 485 (1880).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **33**, 337 (1851) und **44**, 327 (1855).

[3]) Diese Zeitschr. **7**, 241 (1891).

[4]) Diese Methode ist im Chemischen Laboratorium zu Leiden schon seit längerer Zeit im Gebrauch (siehe Roozeboom bei seiner Untersuchung über die Hydrate von $FeCl_3$: Diese Zeitschr. **10**, 496 (1892), und Schreinemakers in seiner Abhandlung zur Feststellung der Zusammensetzung der Hydrate vom Doppelsalz $PbJ_2.KJ$: Arch. Neerl. **26**, 185.

Dampfdruck grösser als der eigene Druck des Hydrats Z_{10}, und dieses wird also kein Wasser abgeben. Geht man zu wasserärmeren Gemischen über, so erreicht man endlich diesen eigenen Druck, und das Hydrat fängt an, Wasser abzugeben. Giebt es nun kein anderes Hydrat, so wird in einem Raume, wo der Druck nur um etwas geringer ist als derjenige des Hydrats, dieses alle 10 Mole Wasser abgeben. Giebt es aber auch ein Hydrat Z_x, so wird Z_{10} anfangs nur so viel Wasser verlieren, dass es Z_x wird, und Z_x wird wieder über einer Reihe von Gemischen unverändert bleiben, bis der eigene Druck für Z_x erreicht ist.

Ich habe für diese Versuche Gemische von Wasser und Schwefelsäure gebraucht, deren Zusammensetzungen übereinstimmten mit $H_2SO_4 . H_2O$, $H_2SO_4 . 2H_2O$ u. s. w., und habe gefunden:

1. dass über Gemische mit neun oder mehr Molen H_2O das Hydrat Z_{10} kein Wasser abgab;

2. dass über ein Gemisch der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 8H_2O$ das Hydrat Z_{10} 3 Mole H_2O abgab;

3. dass über Gemischen mit sieben oder weniger Molen H_2O bis an die gewöhnliche 95 % Säure, das Hydrat Z_{10} 9 Mole H_2O abgab.

Es wurden also keine anderen Hydrate als Z_{10}, Z_7 und Z_1 gefunden. Die Temperatur war bei diesen Versuchen $\pm 9^0$. Die Grenzen, zwischen welchen das Hydrat Z_7 bestehen kann, liegen also bei 9^0 zwischen den Dampftensionen von $H_2SO_4 . 7H_2O$ und $H_2SO_4 . 9H_2O$, welche Regnault bestimmt hat, bezw. als 4·2 und 5·4 mm. Ich messe diesen Zahlen nur einen sehr annähernden Wert bei, weil die Temperatur während der Versuche nicht konstant geblieben ist, aber es geht daraus jedenfalls hervor, dass die Grenzen für das Bestehen des Hydrats Z_7 im Gleichgewicht mit Wasserdampf, ziemlich enge sein müssen.

Diese Methode ist einfacher als die statische und dynamische Methoden Andreaes, weil man hier unmittelbar auch die Zusammensetzung der Hydrate findet.

Die Löslichkeit der Hydrate bei verschiedenen Temperaturen ist von mehreren Beobachtern untersucht worden [1]). Ich hebe daraus nur hervor, dass von den beiden von Loewell bestimmten Lösungskurven der Hydrate $Z_{7\alpha}$ und $Z_{7\beta}$ die des ersteren viel höher liegt, und dass beide oberhalb der Kurve des Hydrats Z_{10} liegen.

Meine eigenen Untersuchungen über das binäre System Natriumkarbonat—Wasser hatten übrigens vornehmlich den Zweck festzustellen, ob das von Loewell nur in übersättigten Lösungen gefundene Hydrat

[1]) Loewell, loc. cit. — Mulder, Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen III **3**, 127 (1864). — De Coppet, Ann. Chim. Phys. (4) **25**, **546**.

$Na_2CO_3.7H_2O\beta$ innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen das stabilere Hydrat sein konnte. Dass dies wirklich der Fall war, ging mir u. a. daraus hervor, dass es in diesem System zwei Quadrupelpunkte giebt. Die Temperaturen dieser Quadrupelpunkte habe ich in der gewöhnlichen Weise bestimmt, indem ich nämlich die Temperatur eines monovarianten Systems (in diesem Fall ein Hydrat + Wasser) durch Erhitzung oder Abkühlung änderte, und die Unveränderlichkeit der Temperatur wahrnahm, welche eintritt von dem Augenblick an, wo das System durch das Auftreten eines neuen Hydrats ein nonvariantes System wird, bis zu dem Augenblick, wo es, infolge der gänzlichen Verschwindung des ersten Hydrats, wieder in ein monovariantes System übergeht.

Ich stellte also die folgenden Versuche an:

1. Das Hydrat Z_{10} wurde geschmolzen, etwas wasserfreies Salz hinzugefügt, die Lösung mit dem festen Stoffe lange Zeit auf 100° erwärmt, dann abgekühlt an der Luft. Die Temperatur fiel regelmässig bis 33·2°, stieg sodann auf 35·1° und änderte sich dann während längerer Zeit nicht.

2. Das Hydrat Z_{10} wurde mit wasserfreiem Salze und Wasser lange Zeit erwärmt zwischen 32—34°, dann abgekühlt. Die Temperatur fiel regelmässig bis 31·4°, stieg auf 31·85° und änderte sich dann während längerer Zeit nicht.

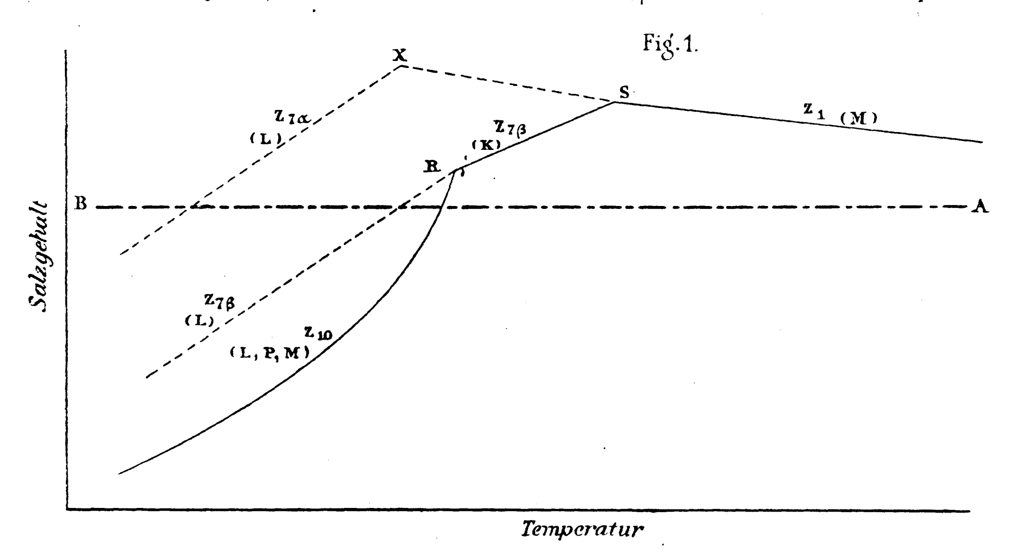
3. Das Hydrat Z_{10} wurde mit wenig Wasser erwärmt; Stillstand der Temperatur bei 32·1°.

Wären nur die Hydrate Z_{10} und Z_1 stabil, so gäbe es nur einen Quadrupelpunkt, nämlich bei der Temperatur, wo das eine in das andere überging. Aus diesen Versuchen geht jedoch hervor, dass es drei stabile Hydrate giebt. Beim ersten Versuch befand sich durch die Erwärmung auf 100° anfangs nur Z_1 als feste Phase in die Flüssigkeit; infolge der Abkühlung krystallisierte offenbar ein neues Hydrat aus, das bei 35·1° mit Z_1 und der Flüssigkeit im Gleichgewicht sein konnte. Dass dieses neue Hydrat nicht Z_{10} war, ergiebt sich aus dem zweiten Versuch. Nach der Erwärmung auf 32—34° musste ja das neue Hydrat mit der Lösung im Gleichgewicht sein; und bei der Abkühlung hält die Temperatur bei 31·85° wieder an, infolge des Auskrystallisierens eines dritten Hydrats, das jetzt wohl nichts anderes als Z_{10} sein kann. Ob die beim dritten Versuch gefundene Temperatur die eines weniger stabilen Quadrupelpunktes ist, wo Z_{10} und Z_1 zusammen mit der Lösung im Gleichgewicht sind, oder ob sie die Temperatur desselben Punktes ist als beim zweiten Versuch (nur durch die Umstände etwas erhöht), bin ich nicht im stande zu entscheiden.

Das Hydrat, welches zwischen Z_{10} und Z_1 bei dem kleinen Temperaturintervall von 35·1—31·85° besteht, muss das Hydrat $Z_{7\beta}$ Loewells sein. Wenn man nämlich achtgiebt auf die Lösungskurve dieses Hydrats, wie man sie mit Hilfe von Loewells Bestimmungen zu konstruieren vermag, so wird man sehen, dass nur diese Kurve im stande ist, zuerst die Lösungskurve von Z_{10} und dann die von Z_1 zu schneiden: die von $Z_{7\alpha}$ liegt zu hoch (Fig. 1).

Ich komme also zu diesen Schlüssen: Unterhalb 31·85° ist Z_{10} das stabilere Hydrat, zwischen 31·85 und 35·1° $Z_{7\beta}$ und oberhalb 35·1° Z_1.

Fig. 1.



Um jetzt die ganze Lösungskurve des Natriumkarbonats zu konstruieren, musste die Löslichkeit bei einigen Temperaturen zwischen 31·85 und 35·1° bestimmt werden. Ausserhalb dieses Gebietes war die Kurve durch die Untersuchungen Loewells, Mulders und Payens ziemlich gut bekannt, aber innerhalb dieses Gebietes — von weniger als 4° — war die Anzahl ihrer Beobachtungen nicht gross genug, um hervorzuheben, dass die Kurve zweimal ihre Richtung änderte. Aus meinen Bestimmungen in Tabelle 1 angeführt und in Fig. 1 mit den früheren in schematische Zeichnung gebracht, ergiebt sich, dass diese plötzlichen Richtungsänderungen wirklich vorkommen. Die also gefundene kurze Kurve für $Z_{7\beta}$ schliesst sich gut an die Kurve, welche die Punkte der übersättigten Lösungen Loewells vereinigt.

Wie können wir, gestützt auf die hier beschriebene Auffassung der Gleichgewichte im System Natriumkarbonat—Wasser, die Versuche Loewells erklären? Wenn er eine beim Siedepunkt gesättigte Lösung,

Tabelle 1.

Zusmmensetzung der Lösungen, welche mit $Na_2CO_3.7H_2O\,\beta$ im Gleichgewicht sind.

Temp.	% Na_2CO_3
32·1°	31·8
32·5	32·1
33·3	32·7
33·9	33·0
34·5	33·9

welche nicht mit festem Salze in Berührung war, im geschlossenen Gefäss abkühlen liess, so fand auch bei sehr niedrigen Temperaturen keine Krystallisation statt. Es ist hier die gewöhnliche Erscheinung der Übersättigung: in Fig. 1 wird diese Zustandsänderung dargestellt durch eine horizontale Gerade, ausgehend von einem Punkte der Lösungskurve für Z_1, welche Gerade von der Lösung von rechts nach links durchlaufen wird, nämlich von A nach B. Die Lösung befindet sich anfangs im homogenen Gebiete unter den Lösungskurven der Hydrate Z_1, $Z_{7\beta}$ und Z_{10}, hernach schneidet sie hintereinander die Kurven von Z_1, $Z_{7\beta}$ und Z_{10} und wird also allen diesen Hydraten gegenüber metastabil. Es findet jedoch keine Krystallisation statt, bevor das Gefäss geöffnet wird; die Berührung mit einem Teilchen Z_{10}, das sich immer in der Luft zu befinden scheint, genügt, um das metastabile Gleichgewicht zu zerstören und eine grosse Menge dieses Hydrats auskrystallisieren zu lassen.

Kühlt man die Lösung jedoch ab in Berührung mit Z_1, so folgt sie der Lösungskurve dieses Hydrats von rechts nach links bis an den Punkt S. Von hier ab ist das Hydrat $Z_{7\beta}$ das stabilere; Z_1 wird sich also in dieses Hydrat umwandeln, und die Lösung wird der Kurve für $Z_{7\beta}$ folgen. Bei R fordert das stabile Gleichgewicht, dass $Z_{7\beta}$ sich in Z_{10} umwandelt; dies scheint nun aber in geschlossenen Gefässen nicht zu geschehen: $Z_{7\beta}$ bleibt bestehen, und die Lösung kommt auf den metastabilen Teil der Kurve RS.

War die Temperatur der Umgebung bei der Abkühlung höher als im vorigen Falle (10—16°), so schien die Umwandlung bei S nicht stattzufinden, die Lösung in diesem Punkte auf den metastabilen Teil der Lösungskurve für Z_1 überzugehen und diese zufolge bis an den Punkt (z. B. X), wo sie die Lösungskurve für $Z_{7\alpha}$ schneidet, eine Kurve, die nach Loewells Bestimmungen viel höher liegt als die für $Z_{7\beta}$ und demzufolge ganz metastabil ist. — Hierdurch wird es also erklärt, dass Loewell, in diesem Punkte angelangt, $Z_{7\alpha}$ auskrystallisieren sah. Temperatur und Konzentration dieses Punktes hat er natürlich nicht bestimmt.

Sowohl in diesem als im vorigen Falle brauchte er die Gefässe nur zu öffnen, um Z_{10} auskrystallisieren zu lassen, indem zugleich das anwesende Hydrat darin sich umwandelte.

Man hat also für die stabilen Gleichgewichte im binären System Natriumkarbonat—Wasser drei Tripelkurven anzunehmen: $Z_1 + L + D$, $Z_{7\beta} + L + D$, $Z_{10} + L + D$ (L = Flüssigkeit, D = Dampf). Hieraus ergiebt sich die Grundlage für das Studium des ternären Systems Natriumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser.

2. Das binäre System: Äthylalkohol—Wasser[1]).

Von mir selbst sind über dieses System keine Versuche angestellt worden. Einige Litteraturstellen findet man unten, wobei auch die auf die Gasphase bezüglichen für mich von Interesse waren.

3. Das binäre System: Natriumkarbonat—Äthylalkohol.

Hierüber ist nichts bekannt, als dass das Salz in Alkohol nahezu unlöslich ist.

III. Das System: Natriumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser.

1. Übersicht.

Bevor ich daran gehe, meine Beobachtungen über dieses System näher zu beschreiben, möchte ich eine Übersicht geben der Gleichgewichte, welche zwischen diesen drei Stoffen möglich sind. Bei der Besprechung des Systems Natriumkarbonat—Wasser stellte es sich heraus, dass dieses System, für soweit den stabilen Gleichgewichten unterhalb 100^0 anbelangt, drei Tripelkurven hat mit den Phasen Salz, Flüssigkeit, Dampf, nämlich:

$$Z_1 + L + D;\ Z_{7\beta} + L + D;\ Z_{10} + L + D.$$

[1]) Gefrierpunkte wässerigen Alkohols:
Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 266 (1875).
Raoult, Ann. Chim. Phys. (5) **20**, 217 (1880).
Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 998 (1893).
Pictet, Compt. rend. **119**, 678 (1894).
Die sich ausscheidende feste Phase ist reines Eis:
Barendrecht, diese Zeitschr. **20**, 234 (1896).
Gefrierpunkt des starken Alkohols:
Wroblewski und Olszewski, Monatshefte **4**, 338 (1883).
Bestimmungen über die Gasphase:
Dronke, Inaugural-Dissertation Marburg 1862.
Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34 (1881).
Haywood, Journ. Phys Chem. **3**, 318 (1899).



Fügt man nun dem Systeme $Z_1 + L + D$ eine genügende Menge Alkohol zu, so entstehen, statt der einen, zwei Flüssigkeitsschichten, nämlich eine alkoholische Schicht L_A und eine wässerige Schicht L_W. Im Systeme Natriumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser besteht also eine Quadrupelkurve mit den Phasen:

$$Z_1 + L_W + L_A + D$$ [1]).

In Fig. 2 [2]) ist diese Quadrupelkurve dargestellt durch zwei Kurven: Kurve 1_W giebt bei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der Schicht L_W und Kurve 1_A die von L_A. Wie aus der Figur ersichtlich ist und aus den unten mitzuteilenden Beobachtungen hervorgeht, enthält die Schicht L_W bei jeder Temperatur mehr Salz und weniger Alkohol als die Schicht L_A.

Sinkt die Temperatur, so ändern die Phasen L_W und L_A ihre Zusammensetzung, bis bei 34·6° (in Fig. 2 in den Punkten Q_W und Q_A) eine neue Phase auftritt, nämlich das Hydrat $Z_{7\beta}$; bei dieser Temperatur hat man also einen Quintupelpunkt mit den Phasen:

$$Z_{7\beta} + Z_1 + L_W + L_A.$$

Bei dieser Temperatur findet, bei Zu- oder Abfuhr von Wärme folgende Reaktion statt: $Z_{7\beta} + L_A \rightleftarrows Z_1 + L_W$.

Bei Wärmezufuhr wandeln $Z_{7\beta}$ und die alkoholische Schicht sich also um in Z_1 und die wässerige Schicht; dagegen bei Wärmeabfuhr Z_1 und L_W in $Z_{7\beta}$ und L_A.

Dass diese Reaktion wirklich in dieser Weise stattfinden muss, geht hervor aus den Stellen der Punkte Q_W und Q_A (welche die Zusammensetzung der Schichten L_A und L_W angeben).

Wie aus meinen unten zu erwähnenden Bestimmungen hervorgeht, liegen die Punkte Z_1, Z_7, Q_W und Q_A so, dass die Diagonalen $Z_7 Q_A$ und $Z_1 Q_W$ einander innerhalb des Vierecks $Z_1 Z_7 Q_W Q_A$ schneiden, so dass (wie Schreinemakers theoretisch bewiesen hat) die Phasen $Z_{7\beta}$ und L_A aus Z_1 und L_W entstehen können, und umgekehrt. Die Reaktion werde ich noch näher besprechen bei der Behandlung der Umwandlung der verschiedenen Isothermentypen ineinander.

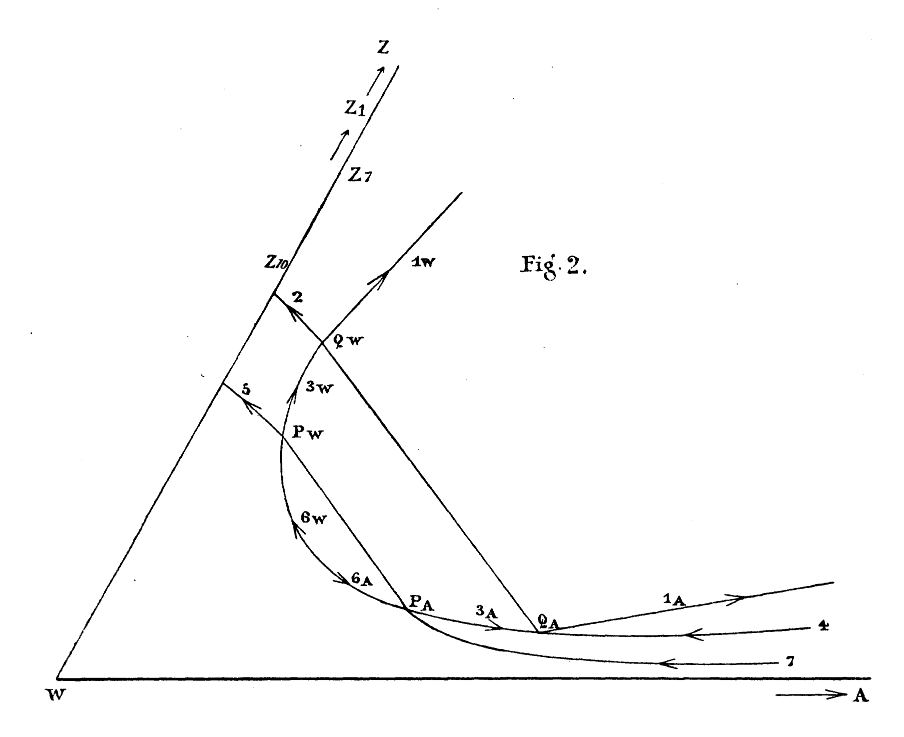
---

[1]) Im folgenden ist die Gasphase fortgelassen, weil, wie schon oben gesagt, die Zusammensetzung der Flüssigkeiten nicht unter eigenem Druck, sondern unter Atmosphärendruck bestimmt ist.

[2]) Figur 2 giebt einen Teil des gleichseitigen Dreiecks WAZ, in dem jeder beliebige Komplex aus den drei Komponenten sich darstellen lässt. Man erhält diese Figur mit den Quadrupelkurven, wenn man diese Kurven im Prisma (siehe unter 4, Darstellung im Raume) auf eine Schnittfläche vertikal zur Längsaxe (Isothermendreieck) projektiert. Die Längsaxe giebt die Temperatur an.

Aus der oben erwähnten Reaktion lässt sich ableiten, dass von diesem Quintupelpunkte aus vier Quadrupelkurven gehen, nämlich:

(1) mit den Phasen $Z_1 + L_W + L_A$ ⎫ mit steigender Temperatur
(2) „ „ „ $Z_{7\beta} + Z_1 + L_W$ ⎭
(3) „ „ „ $Z_{7\beta} + L_W + L_A$ ⎫ mit fallender Temperatur.
(4) „ „ „ $Z_{7\beta} + Z_1 + L_A$ ⎭



Die Quadrupelkurve (1) ist schon besprochen. Die Quadrupelkurven (2) und (4) stellen beide Gleichgewichte vor der Hydrate Z_1 und $Z_{7\beta}$ mit einer Flüssigkeitsschicht; sie unterscheiden sich dadurch, dass bei (2) diese Flüssigkeit viel Salz und wenig Alkohol enthält und bei (4) wenig Salz und viel Alkohol. Die Kurve (2) geht vom Punkte Q_W aus und endet auf der Seite WZ des Dreiecks im Quadrupelpunkte $Z_{7\beta}Z_1L$ des binären Systems Natriumkarbonat—Wasser. Die Temperatur dieses Quadrupelpunktes ist 35·1°, die des Quintupelpunktes Q 34·6°, so dass die Kurve (2) sich nur über ein Temperaturintervall von 0·5° erstreckt. Ich habe diese Kurve nicht näher experimentell untersucht.

Die Kurve (4) geht vom Punkte Q_A aus nach niedrigerer Temperatur; ich habe einige Punkte dieser Kurve bestimmt, aber nicht

untersucht, wo sie endet. Man sieht aus diesen Kurven (2) und (4), dass die Hydrate Z_1 und $Z_{7\beta}$ unterhalb 34·6° zusammen im Gleichgewicht sein können mit einer Flüssigkeit, welche viel Alkohol und wenig Salz enthält; etwas über diese Temperatur mit einer Flüssigkeit, welche mehr Wasser, wenig Alkohol und viel Salz enthält.

Betrachten wir jetzt die Quadrupelkurve (3), wo zwei Flüssigkeiten mit $Z_{7\beta}$ im Gleichgewicht sind, und die deshalb in Fig. 2 durch zwei Kurven, 3_W und 3_A angegeben ist. Diese Quadrupelkurve erstreckt sich, nämlich der stabile Teil derselben (der metastabile Teil wird unten besprochen werden), nur über 3·5°, da schon bei 31·1° ein neuer Quintupelpunkt auftritt mit den Phasen:

$$Z_{10} + Z_{7\beta} + L_W + L_A.$$

Die Reaktion in diesem Quintupelpunkte, dessen Flüssigkeitsschichten in Fig. 2 dargestellt sind, durch P_W und P_A, ist:

$$Z_{10} + L_A \rightleftarrows Z_{7\beta} + L_W,$$

denn auch hier schneiden die Diagonalen $Z_{10}P_A$ und $Z_{7\beta}P_W$ einander innerhalb des Vierecks $Z_{10}Z_7P_WP_A$. Auch von diesem Quintupelpunkte aus gehen vier Quadrupelkurven, nämlich:

(3) mit den Phasen $Z_{7\beta} + L_W + L_A$ }
(5) „ „ „ $Z_{10} + Z_{7\beta} + L_W$ } mit steigender Temperatur
(6) „ „ „ $Z_{10} + L_W + L_A$ }
(7) „ „ „ $Z_{10} + Z_{7\beta} + L_A$ } mit fallender Temperatur.

Die Quadrupelkurve (3) ist schon besprochen. Von (5) und (7) gilt mutatis mutandis dasselbe, was bei (2) und (4) hervorgehoben ist: beide Kurven geben Flüssigkeiten an, welche sowohl mit Z_{10} als mit $Z_{7\beta}$ im Gleichgewicht sein können, aber bei (5) sind es wässerige, bei (7) alkoholische Flüssigkeiten. Die Kurve (5) geht von P_W aus nach der Seite ZW des Dreiecks und schneidet diese in dem Quadrupelpunkte mit den Phasen Z_{10}, $Z_{7\beta}$, L. Die Temperatur dieses Quadrupelpunktes ist 31·85°, so dass diese Kurve sich nur innerhalb eines Temperaturintervalls von 0·75° erstreckt. Die Kurve (7) geht nach niedrigerer Temperatur, ihr Ende ist unbekannt.

Was endlich die Quadrupelkurve (6) anbelangt, sie wird nicht aufs neue von einem Quintupelpunkte unterbrochen, sondern die beiden Phasen L_A und L_W nähern sich in ihrer Zusammensetzung immer mehr, bis sie bei 27·7° ganz identisch werden. Diese Quadrupelkurve endet also in einem kritischen Punkte; es ist dies einer jener Fälle, wo zwei Flüssigkeiten neben einer festen Phase bei einem Temperaturminimum identisch werden.

2. Die Quadrupelkurven.

Eine Anzahl Punkte der besprochenen Quadrupelkurven habe ich durch Versuche bestimmt. Zu diesem Zwecke habe ich bei verschiedenen Temperaturen die drei Komponenten in solchen Verhältnissen zusammengefügt, dass neben zwei flüssigen Phasen, L_A und L_W, eine feste Phase zugegen war; lange Zeit bei konstanter Temperatur geschüttelt, um das Gleichgewicht zu erreichen, und dann die Flüssigkeiten in bekannter Weise analysiert. In den drei hier folgenden Tabellen sind die Resultate dieser Analysen zusammengestellt; ich werde unten mitteilen, wie ich die Zusammensetzung der festen Phase ermittelte.

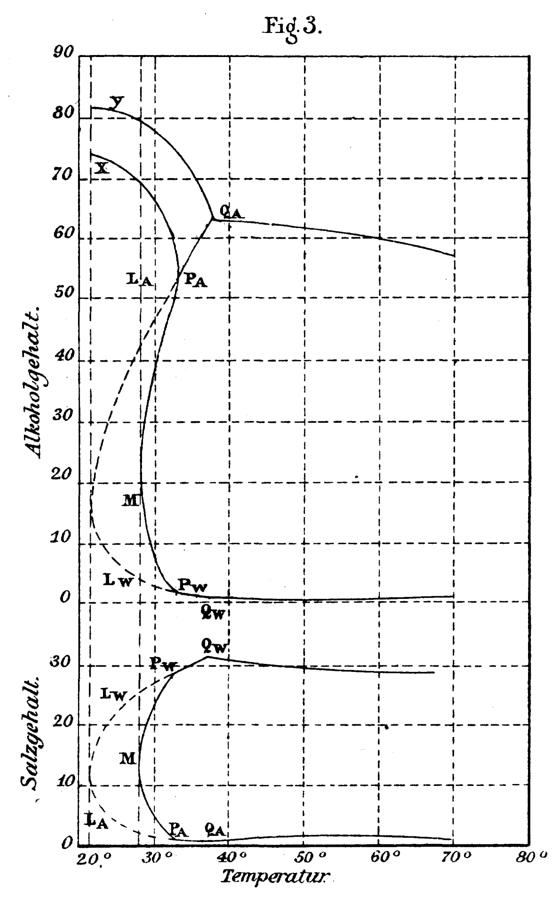
	L_A			L_W		
Temp.	$^0/_0 A$	$^0/_0 S$	$^0/_0 W$	$^0/_0 A$	$^0/_0 S$	$^0/_0 W$
Tabelle 2. Feste Phase: $Na_2CO_3.H_2O$.						
68°	55·8	0·9	43·3	2·3	28·8	68·9
49°	61·0	0·4	38·6	1·2	31·5	67·3
40°	61·0	0·4	38·6	1·2	31·9	66·9
36°	62·0	0·3	37·7	1·1	32·1	66·8
35°	62·9	0·3	36·8	1·0	32·4	66·6
Tabelle 3. Feste Phase: $Na_2CO_3.7H_2O\,\beta$.						
33·2°	58·1	0·5	42·4	1·4	31·0	67·6
32·3°	56·1	0·6	43·3	1·5	30·2	68·3
31·9°	54·8	0·7	44·5	1·7	29·8	68·5
31·45°	53·5	0·7	45·8	—	29·3	—
31·2°	52·4	0·8	46·8	—	29·3	—
Tabelle 4. Feste Phase: $Na_2CO_3.10H_2O$.						
30·6°	47·8	1·2	51·0	2·3	27·8	69·9
29·7°	40·0	2·1	57·9	2·9	25·5	71·6
29·0°	32·7	3·8	63·5	4·3	22·7	73·0
28·2°	23·5	7·3	69·2	7·9	18·6	73·5
27·7°	$\pm 14^0/_0 A$ $\pm 13^0/_0 S$ $\pm 73^0/_0 W$ kritische Lösung.					

Um die auf diese Weise gewonnenen Resultate graphisch darzustellen und dadurch ein Bild von dem Lauf der Quadrupelkurven zu erhalten, könnte man die Darstellung im Raume (das Prisma) benutzen. Auf einfachere Weise jedoch stellt man sie in einer Ebene dar, durch die Anfertigung zweier Zeichnungen auf rechtwinkelige Koordinaten, von denen in beiden die Abscissen die Temperaturen und die Ordinaten

der einen den Alkoholgehalt, die der anderen den Salzgehalt der betreffenden Flüssigkeiten angeben. Die Zeichnungen werden so untereinander gestellt, dass ihre Temperaturaxen parallel laufen, und dass die Ordinaten gleicher Temperaturen aufeinander fallen (Fig. 3).

Die Quadrupelkurve besteht in jeder der beiden Zeichnungen aus zwei Kurven: auf der einen liegen die Punkte, welche die Konzentrationen der alkoholischen Schichten, auf der anderen die, welche die Konzentrationen der wässerigen Schichten angeben. Man sieht, dass in beiden Zeichnungen die Quadrupelkurve sich ähnlich gestaltet. Verfolgen wir sie von höherer Temperatur ab, so finden wir, dass anfangs die beiden konjugierten Phasen weit auseinander liegen und bei fallender Temperatur noch ein wenig weiter auseinander rücken bis an den Punkt Q (34·6°), wo eine plötzliche Richtungsänderung stattfindet, und die Kurve des höchsten Gehaltes ziemlich schnell abwärts geht; bei 31·1° (in P) findet man wieder eine plötzliche Richtungsänderung statt, und die beiden Kurven nähern sich rasch; der Unterschied in der Zusammensetzung der Flüssigkeitsschichten wird also stets kleiner, bis sie bei 27·7° ganz identisch werden (in M). Dieser Punkt ist ein Minimumpunkt für die Temperatur der Quadrupelkurve. Diese endet hier, weil durch das Identischwerden der zwei Flüssigkeitsschichten das monovariante System der vier Phasen nicht mehr besteht und in ein divariantes System mit drei Phasen übergegangen ist.

Fig. 3.



Die Temperatur dieses Minimumpunktes habe ich aus der Figur

abgeleitet, und auch die Zusammensetzung der kritischen Phasen kann man annähernd ablesen. Die Temperaturen der Quintupelpunkte sind jedoch in der bekannten Weise bestimmt, indem ich nämlich die Temperatur eines monovarianten Systems änderte und den Punkt beobachtete, wo die Temperatur einige Zeit lang konstant blieb. Für die Bestimmung des Punktes Q fügte ich anhydrisches Salz, Alkohol und Wasser in solchem Verhältnis zusammen, dass bei einer Temperatur über 35° zwei Flüssigkeitsschichten und eine feste Phase da waren, hielt das System einige Zeit auf eine höhere Temperatur, um dem anhydrischen Salze Zeit zu geben, in Z_1 überzugehen, und liess abkühlen. Die Temperatur fiel regelmässig bis 33·4°, stieg dann, ungeachtet der niedrigeren Temperatur der Umgebung auf 34·6° und blieb dann mehr als eine halbe Stunde konstant.

Die Temperatur des Punktes P habe ich in verschiedenen Weisen zu bestimmen gesucht. Ein Gemisch der drei Komponenten, worin die erwünschten Phasen zugegen waren, wurde auf 34° erwärmt, dann abgekühlt. Die Temperatur blieb konstant bei 31·1°. Bei anderen Versuchen, wobei die Temperatur des Systems stieg, blieb sie konstant, bei 31·35° oder 31·35—31·4°. Es steht nun nicht fest, ob diese letztere Temperatur die des metastabilen Quintupelpunktes ist, der sich zwischen P und Q befinden muss (mit den festen Phasen Z_1 und Z_{10}), oder ob die gefundene Temperatur für P je nach den Versuchsbedingungen um 0·2—0·3° schwankte. Das erstere halte ich für weniger wahrscheinlich, weil ich durch Analyse keinen Punkt auf den weniger stabilen Kurven für Z_1 und Z_{10} habe bestimmen können, sondern immer auf PQ kam.

Die Kurve PQ habe ich auch bei Temperaturen unterhalb der des Punktes P verfolgt. Die dabei auftretenden Gleichgewichte sind also metastabil dem Hydrate Z_{10} gegenüber. Ich habe diese Gleichgewichte erhalten auf eine ähnliche Weise als Loewell seine metastabilen Gleichgewichte im binären Systeme Natriumkarbonat—Wasser erhielt, nämlich durch eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung in einem geschlossenen Gefäss abkühlen zu lassen. Zu diesem Zwecke fügte ich die drei Komponenten in solchem Verhältnis zusammen, das bei einer Temperatur oberhalb 34·6° zwei Flüssigkeitsschichten ohne feste Phase entstehen mussten, und erwärmte sie einige Zeit auf diese höhere Temperatur, so dass ich annehmen konnte, dass keine Spur des Hydrats Z_{10} mehr zugegen war. Dann wurde die Flasche verschlossen. Alle Korke und Röhre, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen sollten, waren zuvor auf eine Temperatur oberhalb 34·6° erwärmt. Dann liess ich die Flasche abkühlen. Während dieser Abkühlung konnte nur

durch ein Rohr Luft in die Flasche hineintreten, und diese Luft wurde zuvor entweder durch Wasser oder durch Alkohol in einer Waschflasche von allen schwebenden Z_{10}-Teilchen befreit. Obgleich die Versuche oftmals misslangen, geschah es doch einige Male, dass eine Krystallisation in sechseckigen Plättchen auftrat: wahrscheinlich das Hydrat $Z_{7\beta}$. Die Temperatur stieg bei der Krystallisation immer um einige Grade. War die Temperatur höher als 22°, dann waren diese Krystalle gewöhnlich mit zwei Flüssigkeitsschichten im Gleichgewicht. Ich erwärmte sie dann einige Zeit auf eine konstante Temperatur, hob durch das vorher eingesteckte Rohr einen Teil der oberen Schicht ab und durch ein anderes, schnell mit dem vorigen verwechseltes Rohr, ein Teil der der unteren Schicht und analysierte in der gewöhnlichen Weise. Wenn die Flasche einige Augenblicke offen stehen blieb, krystallisierte, bisweilen mit einer Temperatursteigerung von 8°, plötzlich das Hydrat Z_{10}. Die beiden Flüssigkeitsschichten waren dann auch verschwunden, ausser in einigen Fällen, als die Temperatur über 27·7° gestiegen war.

Die folgenden drei Punktepaare im metastabilen Teile der Kurve PQ habe ich auf diese Weise bestimmt:

Tabelle 5.

Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten, welche bei verschiedenen Temperaturen mit $Na_2CO_3.7H_2O_\beta$ im metastabilen Gleichgewichte sein können.

	L_A			L_W		
Temp.	% A	% S	% W	% A	% S	% W
28·9°	46·9	1·3	51·8	2·3	26·3	71·4
26·6°	39·1	1·3	59·6	3·3	25·4	71·3
23·0°	24·5	6·7	68·8	7·0	20·2	72·8
21·8°	± 16% A ± 13% S ± 71% W kritische Lösung.					

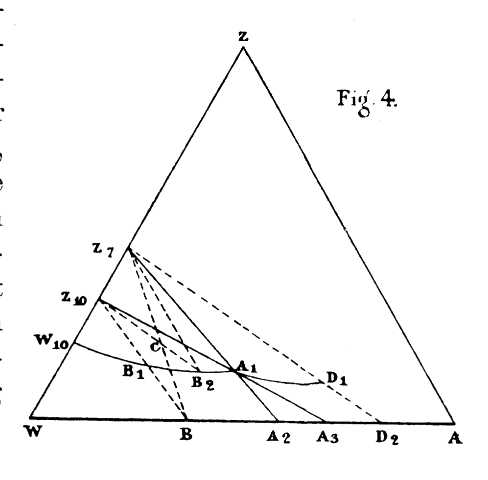
Trägt man diese drei Punkte in die Zeichnung ein (die punktierte Kurve in Fig. 3), so ergiebt sich, dass die sie vereinigende Kurve betrachtet werden kann als die Fortsetzung des stabilen Teiles PQ, so dass auch hierdurch die Vermutung bestätigt wird, dass das ausgeschiedene Salz das Hydrat $Z_{7\beta}$ war; ferner sieht man, dass auch diese Kurve eine Minimumtemperatur und eine kritische Phase hat bei 21·8°; die Zusammensetzung dieser kritischen Phase ist annähernd aus der Figur abzuleiten und in der Tabelle 5 angeführt.

Bei Temperaturen unter 21·8° habe ich das Hydrat $Z_{7\beta}$ wohl auftreten sehen neben einer, aber nicht neben zwei flüssigen Schichten, was also mit der gefundenen Minimumtemperatur übereinstimmt.

Nicht nur von diesen Quadrupelkurven mit zwei flüssigen Phasen habe ich Punkte bestimmt, sondern auch von den Quadrupelkurven mit

einer flüssigen und zwei festen Phasen, und zwar von den Kurven, die in Fig. 2 mit den Ziffern (4) und (7) angedeutet sind. Dabei habe ich folgende Überlegung angewandt.

Jeder Punkt der Quadrupelkurve (7) giebt bei einer bestimmten Temperatur eine Flüssigkeit an, welche mit den Hydraten Z_{10} und Z_7 im Gleichgewicht sein kann. In der Isotherme dieser Temperatur hat man dann folgendes (dargestellt in Fig. 4): A_1 ist der Punkt der Quadrupelkurve (7) für diese Temperatur. Dieser Punkt ist verbunden mit den Punkten, welche die Zusammensetzung der Hydrate Z_7 und Z_{10} angeben, und diese Linien schneiden die Seite WA des Dreiecks, bezw. in den Punkten A_2 und A_3. Die Bedeutung dieser Punkte ist leicht zu fassen. Fügt man z. B. einem Gemische aus Alkohol und Wasser von grösserer Verdünnung als A_2, z. B. B, das Hydrat Z_{10} zu, so wird die Flüssigkeit dieses Hydrat aufnehmen, bis sie die Zusammensetzung B_1 erreicht hat, und bei weiterer Zufügung von Z_{10} wird das Hydrat unverändert in der Flüssigkeit liegen bleiben. Fügt man dagegen Z_7 dem Gemische B zu, z. B. in solcher Menge, dass der Komplex die Zusammensetzung C erhält, so wird dieser Komplex, da er sich im Sektor $Z_{10}A_1W_{10}$ befindet, auseinanderfallen in Z_{10} und die Flüssigkeit B_2 auf der Kurve $W_{10}A_1$. Bei weiterer Zufügung des Hydrats Z_7 wird auch dieses umgewandelt, und B_2 verschiebt sich nach rechts, bis es mit A_1 zusammenfällt. Hat die Flüssigkeit diese Zusammensetzung erreicht, so wird Z_7 bei weiterer Zufügung nicht mehr geändert. Das Hydrat Z_7 wird also durch Wasseraufnahme aus der Flüssigkeit umgewandelt in Z_{10}. In allen Wasser—Alkoholgemischen zwischen W und A_2 bleibt also das Hydrat Z_{10} unverändert bestehen, Z_7 jedoch wird ganz oder teilweise in Z_{10} umgewandelt. Wenn nun D_1 die Flüssigkeit vorstellt, welche bei der gegebenen Temperatur mit Z_7 und Z_1 im Gleichgewicht sein kann, und D_2 den Schnittpunkt der geraden Linie Z_7D_1 mit der Seite WA, so kann man auf ganz ähnliche Weise aus der Figur ableiten, dass in allen Gemischen zwischen A_3 und D_2 das Hydrat Z_7 ungeändert bleiben, Z_{10} jedoch in Z_7 umgewandelt werden



wird, und dass in den Gemischen zwischen A_2 und A_3 weder Z_{10}, noch Z_7 ihre Zusammensetzung ändern werden.

Es versteht sich, dass eine ähnliche Überlegung auch auf andere Salzhydrate anwendbar ist. Es ergiebt sich dann, dass man, um zu wissen, in welchen Wasser—Alkoholgemischen zwei aufeinander folgende Hydrate wohl oder nicht hydratiert werden, nicht eine Grenze der Konzentration zu berücksichtigen hat, sondern zwei. In Gemischen, deren Alkoholgehalt niedriger ist, als die untere Grenze angiebt, wird das wasserärmere Hydrat hydratiert, das wasserreichere nicht verändert werden. In Gemischen, deren Alkoholgehalt höher ist, als die obere Grenze angiebt, wird das wasserreichere Hydrat dehydratiert, das wasserärmere nicht verändert werden. In allen Gemischen zwischen den beiden Grenzen wird weder das eine, noch das andere Hydrat verändert werden.

In Wirklichkeit liegt in diesem System A_1 so nahe an der Seite WA, dass die beiden Grenzen A_2 und A_3 fast zusammenfallen. Fügt man nun dem Hydrate Z_{10} einen Alkohol zu, der stärker ist als A_3, so wird dieser Alkohol bei dieser Temperatur dem Hydrate Wasser entziehen und es in Z_7 umwandeln. Dies wird fortgehen, bis die Flüssigkeit die Zusammensetzung A_1 erreicht hat. Ist dann noch Z_{10} übrig geblieben, so wird sie bei dieser Konzentration stehen bleiben. Ich fügte also einem Alkohol, von dem ich annehmen konnte, dass er stärker war als A_3, eine genügende Menge Z_{10} zu und hielt diesen Komplex unter fortwährendem Schütteln zwei oder mehr Tage auf der gewünschten Temperatur. Am Ende jedes Tages bestimmte ich die Konzentration des Alkohols, indem ich eine abgewogene Menge davon mit einer abgewogenen Menge Wasser verdünnte und das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit bestimmte. Ich machte dabei zwar einen Fehler, da in dem Alkohol eine kleine Menge des Salzes gelöst ist (bei meinen Versuchen weniger als 0·3 $^0/_0$), aber wenn man nur immer mit gleichen Quantitäten arbeitet, so kann eine Änderung im Alkoholgehalte auf diese Weise dennoch gefunden werden. Jeden Abend trennte ich den Alkohol vom Salze, damit jener nicht während der niedrigen Temperatur in der Nacht dem Salze wieder Wasser abgeben würde. Am folgenden Morgen wurde der Alkohol mit einer neuen Menge Z_{10} wieder auf die erwünschte Temperatur gebracht. Wenn der Alkoholgehalt sich nach einem Tage nicht mehr änderte, bestimmte ich die Konzentration genau, indem ich mittels einer Pipette eine grössere Menge der Flüssigkeit abhob und in den für die Analyse bestimmten Destillierkolben brachte.

Um das Gleichgewicht bald zu erreichen, ergab es sich als wichtig, das Hydrat möglichst fein zu reiben, bevor es mit dem Alkohol in Berührung kam.

Die auf diese Weise bestimmten Punkte der Kurve (7) findet man in Tabelle 6.

Tabelle 6.

Zusammensetzung der alkoholischen Flüssigkeiten, welche mit $Na_2CO_3.10H_2O$ und $Na_2CO_3.7H_2O$ im Gleichgewicht sein können.

Temp.	% A	% S	% W
29°	62·3	0·3	37·4
26°	67·8	0·1	32·1
21°	73·3	0·06	26·6

Die Bestimmung der Punkte auf der Kurve (4) geschah in derselben Weise, nur stand hier das wasserreichere der beiden Hydrate, nämlich $Z_{7\beta}$, nicht zu meiner Verfügung. Statt dessen habe ich einige Tage zuvor Z_{10} mit dem anhydrischen Salze in solchem Verhältnis zusammengefügt, dass Z_7 entstehen könnte, und dieses Gemisch in einer Flasche wiederholt geschüttelt. Ein Teil desselben wurde dann dem Alkohol zugefügt. Da keine Gewissheit darüber bestand, ob dieses Gemisch vollkommen homogen war, und ob ich also nicht das eine Mal mehr Z_{10}, das andere Mal mehr anhydrisches Salz zufügte, betrachte ich die gefundenen Punkte nicht als sehr genau, sondern als nur annähernd richtig.

Diese Punkte der Kurve (4) sind:

Tabelle 7.

Temp.	% A
29°	73·0
21°	80·4

Den Salzgehalt dieser Flüssigkeit, der wahrscheinlich kleiner sein wird als 0·1%, habe ich nicht bestimmt, weil die Menge der Flüssigkeit nur gering war, und der Betrag des Salzgehaltes von keinem Werte ist für die Kenntnis der Kurve. Beide Kurven sind in Fig. 3 gezeichnet als $P_A X$ und $Q_A Y$. Verfolgt man sie nach höherer Temperatur, so enden sie in den Punkten P und Q. In der anderen Richtung können sie enden, entweder indem sie einander schneiden oder mit dem Auftreten einer neuen Phase, z. B. Eis. Da der Verlauf des Alkoholgehaltes eine nahe Schneidung nicht andeutet, habe ich sie nicht niedriger als bei 21° untersucht.

3. Analyse der festen Phasen.

Im vorhergehenden ist angenommen, Z_{10} wäre die feste Phase auf der Quadrupelkurve MP (Fig. 3), $Z_{7\beta}$ auf PQ und Z_1 bei höheren Temperaturen. Es war dies dann auch, im Anschluss an die Analysen von Loewell und den von mir bestimmten Tripelkurven im binären System Natriumkarbonat—Wasser, sehr wahrscheinlich; ich habe jedoch die Zusammensetzung der festen Phasen auf den genannten Quadrupelkurven noch durch besondere Versuche festgestellt und auch die der festen Phasen auf der Kurve PX.

Zu diesem Zwecke habe ich nicht die bei verschiedenen Temperaturen gebildete feste Phase aus der Flüssigkeit herausgenommen und analysiert, wobei die Entfernung der Mutterlauge grosse Schwierigkeiten verursacht haben würde, sondern ich habe die Methode befolgt, welche Schreinemakers für dergleichen Fälle angegeben hat. Diese Methode beruht darauf, dass die Punkte, welche bei der Darstellung im gleichseitigen Dreieck die Zusammensetzung der festen Phase, der Flüssigkeit und die eines Komplexes, der aus beiden besteht, angeben, auf einer Geraden liegen, so dass, wenn die Punkte für Flüssigkeit und Komplex durch die Analyse bestimmt sind, der Punkt des Hydrats gefunden wird, indem man den Schnittpunkt der Seite WZ mit der Geraden durch die beiden genannten Punkte konstruiert. Ausser durch diese graphische Methode kann man auch durch eine einfache algebraische Rechnung die Zusammensetzung des Hydrats aus denjenigen der Flüssigkeit und des Komplexes finden.

Um diese Bestimmung für die Quadrupelkurven mit zwei flüssigen Phasen und einer festen Phase auszuführen, brachte ich die drei Komponenten in einem gewogenen Destillierkolben bei der erwünschten Temperatur in solchem Verhältnis zusammen, dass eine feste Phase mit einer alkoholischen Flüssigkeit und sehr wenig oder gar keine wässerige Flüssigkeit zugegen waren, fügte dann noch etwas Alkohol zu (um sicher zu sein, dass alle wässerige Flüssigkeit verschwunden war) und schüttelte einige Zeit, um das Gleichgewicht herzustellen. Dann wurde von der Flüssigkeit mittels einer Pipette so viel abgehoben als nötig war, um den Alkohol- und Salzgehalt der Flüssigkeit zu bestimmen, und darauf auch die übrige Flüssigkeit mittels der Pipette soviel als möglich entfernt, wobei jedoch (wie die Analyse ergab) noch eine ziemlich grosse Menge der Flüssigkeit zwischen den Krystallen hängen blieb. Dieses Gemisch aus Flüssigkeit und Krystallen war der Komplex, dessen Zusammensetzung bestimmt werden musste. Zu diesem Zwecke wurde der Kolben mit dem Komplexe gewogen, so dass das Gewicht des Komplexes be-

kannt war, der Inhalt mit Wasser verdünnt, dann destilliert und in der bekannten Weise der Alkoholgehalt bestimmt. Die Flüssigkeit, welche nach der Destillation im Kolben übrig blieb, wurde in einen anderen Kolben übergespült, gewogen und ein gewogener Teil derselben titriert; die Zusammensetzung des Komplexes war hierdurch bekannt, und es waren also alle nötigen Zahlen bekannt, um in der oben beschriebenen Weise die Zusammensetzung des Hydrats zu berechnen. Ich führte diese Analyse dreimal aus: einmal bei einer Temperatur auf der Kurve MP, einmal auf der Kurve PQ und einmal über Q (Fig. 3). Die Zusammensetzung der Hydrate, welche nach dieser Analyse in jedem der drei Fälle zugegen waren, stimmte jedesmal auf befriedigende Weise überein mit der des Hydrats, dessen Anwesenheit vermutet war. Ich werde hier algebraisch die Zusammensetzung des Hydrats aus den Ergebnissen der Analyse berechnen:

1. Analyse bei 29·7°:	% A	% S	% W
Zusammensetzung der Flüssigkeit	56·0	0·5	43·5
„ des Komplexes	15·3	27·4	57·3

Nehmen wir nun an, dass auf 100 g des Komplexes zugegen waren: h g des Hydrats und $(100 - h)$ g der Flüssigkeit, und ferner, dass der Salzgehalt des Hydrats x % betrug, so folgen daraus diese Gleichungen:

$$\frac{x}{100} \times h + \frac{0.5}{100} \times (100 - h) = \frac{27.4}{100} \times 100,$$

$$\frac{56.0}{100} \times (100 - h) = \frac{15.3}{100} \times 100,$$

aus welchen sich ergiebt: $x = 37.5$ %; der für $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ berechnete Salzgehalt $= 37.1$ %.

2. Analyse bei ± 33°:	% A	% S	% W
Zusammensetzung der Flüssigkeit	60·4	0·3	39·3
„ des Komplexes	20·6	30·6	48·8

Hieraus ergiebt sich für den Salzgehalt des Hydrats: 46·3%
berechnet für $Na_2CO_3 . 7 H_2O$: 45·7%.

3. Analyse bei 59°:	% A	% S	% W
Zusammensetzung der Flüssigkeit	58·7	0·6	40·7
„ des Komplexes	25·7	49·6	24·7

Hieraus ergiebt sich für den Salzgehalt des Hydrats: 87·7%
berechnet für $Na_2CO_3 . H_2O$: 85·5%.

Eine derartige Analyse habe ich auch unternommen für die Kurve PX (Fig. 3), wo eine alkoholische Flüssigkeit mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht ist. Es galt hier also die Frage, ob das Hydrat, das bei den oben beschriebenen Versuchen aus Z_{10} durch Dehydratierung

entstand und beim Gleichgewicht neben Z_{10} zugegen war, wirklich die Zusammensetzung $Na_2CO_3 . 7 H_2O$ hatte. Ich nahm also eine kleinere Menge Z_{10}, so dass diese ganz in Z_7 umgewandelt werden konnte, und einen Alkohol von solcher Konzentration, dass er schliesslich den Punkt der Quadrupelkurve bei 21° noch nicht erreicht haben würde. Das Salz wurde mit grosser Sorgfalt feingerieben, so dass ich annehmen konnte, die Umwandlung werde in einem Tage vor sich gehen. Das Salz und der Alkohol wurden in einen gewogenen Destillierkolben gebracht und während eines ganzen Tages bei 21° geschüttelt. Am Ende des Tages hob ich Teile der Flüssigkeit ab, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, und bestimmte auf diese Weise die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Komplexes. Die Ergebnisse waren:

	% A	% S	% W
Zusammensetzung der Flüssigkeit	74·5	0·05	25·45
„ des Komplexes	38·8	21·6	39·6

Hieraus ergiebt sich für den Salzgehalt des Hydrats: 45·0%
berechnet für $Na_2CO_3 . 7 H_2O$: 45·7%.

Z_{10} und Z_7 sind also die festen Phasen der Quadrupelkurve PX.

4. Die Isothermen.

Für die Bestimmungen der Isothermen in diesem und in dem folgenden Abschnitt benutzte ich als theoretischen Leitfaden die Betrachtungen von Schreinemakers über die Gleichgewichte in Systemen von drei Komponenten, weil er darin mit Hilfe der Phasenlehre und des thermodynamischen Potentials ein allgemeines Bild der Erscheinungen entworfen hat[1]). Ich bediene mich der folgenden Schreibweise: durch W_x wird eine Flüssigkeit angedeutet, welche im System Natriumkarbonat—Wasser mit einer festen Phase im Gleichgewicht sein kann, und zwar W_{10} mit Z_{10}, W_7 mit Z_7, u. s. w. Diese Punkte W_x liegen also alle auf der Seite WZ des Dreiecks. In derselben Weise werden die Punkte, welche die Zusammensetzung der Hydrate angeben, mit den Buchstaben Z_{10}, Z_7 und Z_1 angedeutet. — $Q_{10 \cdot 7}$ ist ein Punkt der Quadrupelkurve mit einer Flüssigkeit und Z_{10} und Z_7 als feste Phasen; eine ähnliche Bedeutung haben $Q_{7 \cdot 1}$ und $Q_{1 \cdot 0}$. a ist eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit Salz im System Natriumkarbonat—Alkohol; dieser Punkt wird also auf der Seite ZA sehr nahe an A liegen. L_W und L_A sind Flüssigkeiten, welche miteinander und mit einer festen Phase im Gleichgewicht sein können, und zwar L_W die wässerige und L_A die alkoholische Schicht. Endlich ist α der Faltenpunkt der konnodalen

[1]) Diese Zeitschr. 22, 93. 215 (1897); 25, 305 (1898).

Kurve: der Punkt, wo wässerige und alkoholische Flüssigkeit identisch werden.

Unter 21·8° hat die Isotherme, wenigstens bei nicht zu niedrigen Temperaturen, die Form, welche schematisch in Fig. 5 angegeben ist. Diese Figur kann gelten für die Temperatur 21·0°, weil ich bei dieser Temperatur Versuche angestellt habe; es können dabei sowohl das anhydrische Salz Z als die Hydrate Z_1, Z_7 und Z_{10} mit Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein. Die Bedeutung der verschiedenen Punkte in Fig. 5 ist nach dem Vorhergehenden deutlich. W_{10} ist eine nur Wasser und Salz enthaltende Lösung, welche mit Z_{10} im Gleichgewicht sein kann;

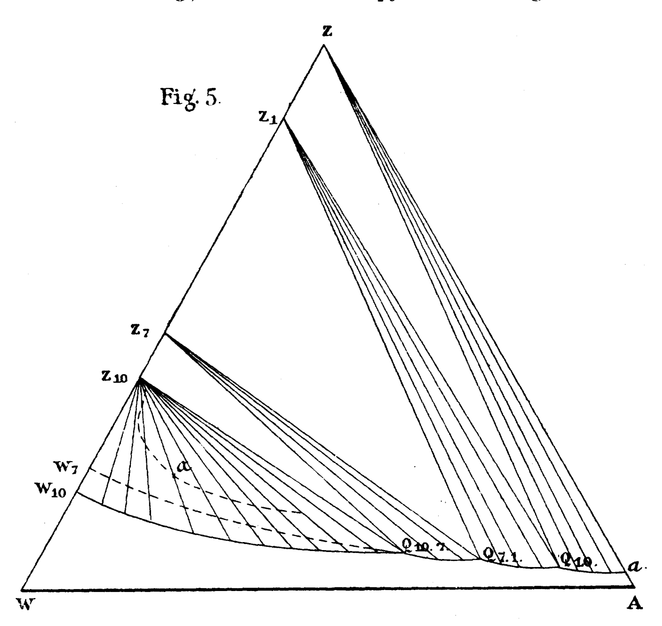


Fig. 5.

$Q_{10\cdot 7}$ eine Flüssigkeit, welche mit Z_{10} und Z_7 im Gleichgewicht sein kann, $Q_{7\cdot 1}$ mit Z_7 und Z_1, $Q_{1\cdot 0}$ mit Z_1 und Z, und a eine nur Alkohol und Salz enthaltende Lösung, welche mit Z im Gleichgewicht sein kann. Die Kurve W_{10}—$Q_{10\cdot 7}$ giebt Lösungen an, welche mit Z_{10} im Gleichgewicht sein können. Dies ist in Fig. 5 angegeben durch die Verbindung der Punkte dieser Kurve mit dem Punkte Z_{10}. Gleichfalls giebt die Kurve $Q_{10\cdot 7}$—$Q_{7\cdot 1}$ Lösungen an, welche mit Z_7, $Q_{7\cdot 1}$—$Q_{1\cdot 0}$, die welche mit Z_1 und $Z_{1\cdot 0}$—a die, welche mit Z im Gleichgewicht sein können. Die Punkte dieser Kurven sind dann auch mit denen der betreffenden Hydrate verbunden.

Die Kurven und die Geraden, welche die Punkte Q mit den Punkten Z verbinden, teilen jetzt das Dreieck in verschiedene Abteilungen. Jedes

Gemisch aus Natriumkarbonat, Alkohol und Wasser kann bekanntlich durch einen Punkt im Dreieck dargestellt werden. Die Lage des Punktes in einer dieser Abteilungen bestimmt die Beschaffenheit des betreffenden Komplexes. Ein Komplex, dargestellt durch einen Punkt innerhalb des Sektors $Z_{10} W_{10} Q_{10\cdot 7}$ wird sich teilen in Z_{10} und eine Flüssigkeit der Kurve $W_{10} - Q_{10\cdot 7}$. Der Punkt, der diese Flüssigkeit darstellt, liegt auf der Geraden, welche den Punkt des Komplexes mit Z_{10} verbindet und ist also durch die Zusammensetzung des Komplexes bestimmt. Ebenso wird ein Komplex innerhalb der Sektors $Z_7 Q_{10\cdot 7} Q_{7\cdot 1}$ sich teilen in Z_7 und eine Flüssigkeit der Kurve $Q_{10\cdot 7} Q_{7\cdot 1}$; ein Komplex innerhalb des Sektors $Z_1 Q_{7\cdot 1} Q_{1\cdot 0}$ in Z_1 und eine Flüssigkeit der Kurve $Q_{7\cdot 1} - Q_{1\cdot 0}$; endlich ein Komplex innerhalb der Kurve $Z Q_{1\cdot 0} a$ in Z und eine Flüssigkeit der Kurve $Q_{1\cdot 0} - a$.

Ferner werden Komplexe innerhalb des Dreiecks $Z_{10} Q_{10\cdot 7} Z_7$ sich teilen in die drei Phasen, welche die Eckpunkte darstellen, und ebenso solche innerhalb der Dreiecke $Z_7 Q_{7\cdot 1} Z_1$ und $Z_1 Q_{1\cdot 0} Z$. Komplexe endlich, welche im Teile $W W_{10} Q_{10\cdot 7} Q_{7\cdot 1} Q_{1\cdot 0} a A$ des Dreiecks liegen, werden als ihre stabilere Form die einer homogenen Flüssigkeit annehmen. Sie bilden also ungesättigte Lösungen.

Die Bestimmungen, welche ich an dem bisher besprochenen Teile der Isotherme von 21° ausgeführt habe, findet man in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Flüssigkeiten, welche bei 21° im Gleichgewicht sein können mit Z_{10}.

	% A	% S	% W	
Punkt W_{10}	0	18·5	81·5	(*Mulder*)
	6·2	12·7	81·1	
	15·3	6·9	77·8	
	26·1	3·2	70·7	
	39·2	1·2	59·6	
	58·2	0·2	41·6	
	67·1	0·1	32·8	
Punkt $Q_{10\cdot 7}$	73·3	0·06	26·64	
	und im Gleichgewicht mit Z_7 und Z_1:			
Punkt $Q_{7\cdot 1}$	80·4	—	—	

Bis jetzt habe ich nur die Fälle besprochen, wo die Komplexe ihren am meisten stabilen Zustand einnehmen, aber es ist dies nicht immer der Fall. Um auch den weniger stabilen Zuständen Rechnung zu tragen, muss man bedenken, dass die Berührungskurven der Kegel nicht in ihren Schnittpunkten enden, sondern zwei Endpunkte haben auf der Peripherie des Dreiecks WZA. Die Kurve $W_{10} - Q_{10\cdot 7}$ wird also im Punkte $Q_{10\cdot 7}$ nicht enden, sondern weiter fortgehen, umbiegen

und in einem Punkte der Seite WZ zwischen Z_{10} und Z enden. Die Kurve $Q_{10\cdot 7}$—$Q_{7\cdot 1}$ kann nach zwei Seiten verlängert werden: einerseits von $Q_{10\cdot 7}$ aus nach W_7 auf der Seite WZ zwischen Z_7 und W_{10}; andererseits von $Q_{7\cdot 1}$ umbiegend nach einem Punkte gleichfalls auf der Seite WZ zwischen Z_7 und Z. Ganz in derselben Weise endet die Kurve $Q_{7\cdot 1}$—$Q_{1\cdot 0}$ in zwei Punkten der Seite WZ, wovon der eine zwischen Z_1 und W und der andere zwischen Z_1 und Z liegt; endlich wird auch die Kurve $Q_{1\cdot 0}$—a ausser dem Endpunkte a auch noch einen solchen auf der Seite WZ haben.

Von allen diesen weniger stabilen Teilen der Kurven ist in der Fig. nur das Stück W_7—$Q_{10\cdot 7}$ gezeichnet, weil ich nur auf diesem Teile Punkte bestimmt habe. Weil es weniger stabile Flüssigkeiten darstellt, ist es punktiert. Es ist mir nämlich gelungen, eine Flüssigkeit dieser Kurve zu analysieren, während der Punkt W_7 durch Interpolation aus den Löslichkeitsbestimmungen Loewells $Z_{7\beta}$ betreffend, abgeleitet werden kann. Die folgenden Punkte der Kurve W_7—$Q_{10\cdot 7}$ sind also bekannt:

Tabelle 9.

Flüssigkeiten, welche bei 21° im metastabilen Gleichgewicht sein können mit $Z_{7\beta}$.

	% A	% S	% W	
Punkt W_7	0	25·5	74·5	(*Loewell*)
	14·7	11·1	74·2	
Punkt $Q_{10\cdot 7}$	73·3	0·06	26·64	

Die Bestimmung dieses Punktes (zwischen W_7 und $Q_{10\cdot 7}$) geschah unter Umständen, welche schon bei der Quadrupelkurve $Z_7 L_A L_W$ besprochen sind, nämlich Abkühlung einer höher erwärmten Lösung im geschlossenen Gefässe. Man sieht in Fig. 5, dass die Punkte der Kurve W_7—$Q_{10\cdot 7}$ innerhalb des Sektors $Z_{10} W_{10} Q_{10\cdot 7}$ liegen; folglich können diese Flüssigkeiten einen mehr stabilen Zustand einnehmen, indem sie übergehen in Z_{10} und eine Flüssigkeit der Kurve W_{10}—$Q_{10\cdot 7}$. Dies ist ganz in Übereinstimmung mit meiner Erfahrung: die Flüssigkeiten blieben nur so lange mit Z_7 im Gleichgewicht, als der Eintritt kleiner Teilchen Z_{10} aus der Luft durch sorgfältige Abschliessung verwahrt ist; Öffnung der Flasche hat gewöhnlich nach wenigen Augenblicken und das Hineinwerfen eines Krystalls Z_{10} unmittelbar Störung des Gleichgewichtes und Krystallisation von Z_{10} zur Folge.

Ich habe oben die Ursachen angegeben, die mich veranlassten, das bei meinen Versuchen in diesem System auftretende Hydrat Z_7 als identisch zu betrachten mit Loewells $Z_{7\beta}$. Auch das Hydrat $Z_{7\alpha}$ wird mit einer Reihe von Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein können; diese

werden aber allen anderen Hydraten gegenüber metastabil sein. Die betreffende Kurve wird (ebenso wie die Kurve für $Z_{7\beta}$) ihre beiden Endpunkte auf der Seite $W—Z$ haben; der eine zwischen Z_7 und W und der andere zwischen Z_7 und Z. Diese Endpunkte befinden sich näher an Z_7 als die der Kurve für $Z_{7\beta}$. Der erstgenannte Punkt ist der einzige, welcher bekannt ist: er stellt die Löslichkeit des $Z_{7\alpha}$ dar bei der Temperatur der Isotherme, und man kann seine Stelle ableiten aus den Löslichkeitsbestimmungen Loewells. Von mir sind mit diesem Hydrate keine Versuche angestellt worden.

Wohl habe ich dagegen bei dieser Temperatur metastabile Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen untersucht. Die Falte findet sich zwar im Flüssigkeitsblatt der Potentialfläche bei dieser Temperatur, aber in solcher Stellung, dass die konjugierten Flüssigkeiten ihr Potential zerkleinern können, indem sie in eine Flüssigkeit und eine feste Phase übergehen. Man sieht dann auch in Fig. 5, dass die Binodalkurve innerhalb des Sektors $Z_{10} W_{10} Q_{10\cdot 7}$ fällt und ganz punktiert ist. Der Punkt α giebt den Faltenpunkt an. Die Ergebnisse der Bestimmungen findet man in der Tabelle 10; hierbei sind zugleich einige Zahlen aus Linebargers Versuchen angeführt. Dieser bestimmte in verschiedenen Systemen aus Salz, Alkohol (oder Aceton) und Wasser die Zusammensetzung einer Flüssigkeit, welche mit einer zweiten Flüssigkeit im Gleichgewicht sein konnte, indem er einer bestimmten Menge der wässerigen Salzlösung aus einer Bürette so viel Alkohol zufügte, bis die Lösung durch das Entstehen einer zweiten Flüssigkeitsschicht sich getrübt hatte. Die Temperatur dieser Bestimmungen war 20°; da nach meinen Versuchen bei dieser Temperatur in dem hier behandelten Systeme stabile Gleichgewichte mit zwei Flüssigkeiten nicht mehr bestehen, waren die von Linebarger in diesem Systeme bestimmten Flüssigkeiten sämtlich metastabil. Er teilt dann auch mit, dass zugleich mit der Bildung der alkoholischen Schicht Krystalle sich bildeten, und dass seine Bestimmungen, möglichst schnell ausgeführt, wegen dieser Ursache nur annähernd richtig sind. Die Zahlen Linebargers sind in der Tabelle 10 mit (L.) bezeichnet.

Die von mir bestimmten metastabilen Flüssigkeitsschichten habe ich erhalten durch Abkühlung, mit den bekannten Vorsichtsmassregeln, der bei höherer Temperatur (über 34·6°) erhaltenen stabilen, konjugierten Flüssigkeiten. Ihre Metastabilität dem Hydrat Z_{10} gegenüber ging hieraus hervor, dass bei Öffnung der Flasche dieses Salz auskrystallisierte, und nur eine Flüssigkeit übrig blieb. Sie sind jedoch nicht nur Z_{10}, sondern auch Z_7 gegenüber metastabil. Bei der Besprechung der Qua-

Tabelle 10.

Zusammensetzung der metastabilen konjugierten Flüssigkeiten bei 21°.

	L_A			L_W	
% A	% S	% W	% A	% S	% W
53·2	0·8	46·0 (*L.*)			
49·0	1·0	50·0 (*L.*)			
43·9	1·4	54·7 (*L.*)			
42·9	1·8	55·3 (*L.*)			
37·2	2·4	60·4	2·9	26·1	71·0
29·9	4·1	66·0	4·1	23·7	72·2
27·7	5·7	66·6	4·9	22·5	72·6
21·3	7·9	70·8	7·7	19·2	73·1
20·5	8·5	71·0	8·5	17·5	74·0

drupelkurven stellte es sich heraus, dass bei 21·8° die zwei Flüssigkeiten, welche im Gleichgewicht mit Z_7 sein konnten, identisch wurden, so dass unter dieser Temperatur zwei Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit Z_7 nicht bestehen können (s. Fig. 3).

Wenn man die oben genannten konjugierten Flüssigkeiten bei 21° in der geschlossenen Flasche in Berührung brächte mit Z_7, so würde dieses Hydrat auskrystallisieren, und nur eine Flüssigkeit übrig bleiben. Wohl ist es möglich, wie sich bei mehreren Versuchen herausstellte, dass zwei Flüssigkeiten bestehen unterhalb 21·8°, ja selbst unterhalb 10°, aber nicht wenn Z_7 auskrystallisierte. — Die vier Flüssigkeiten Linebargers liegen sämtlich näher an der Seite ZA als die von mir bestimmten alkoholischen Flüssigkeiten; sie schliessen sich diesen gut an.

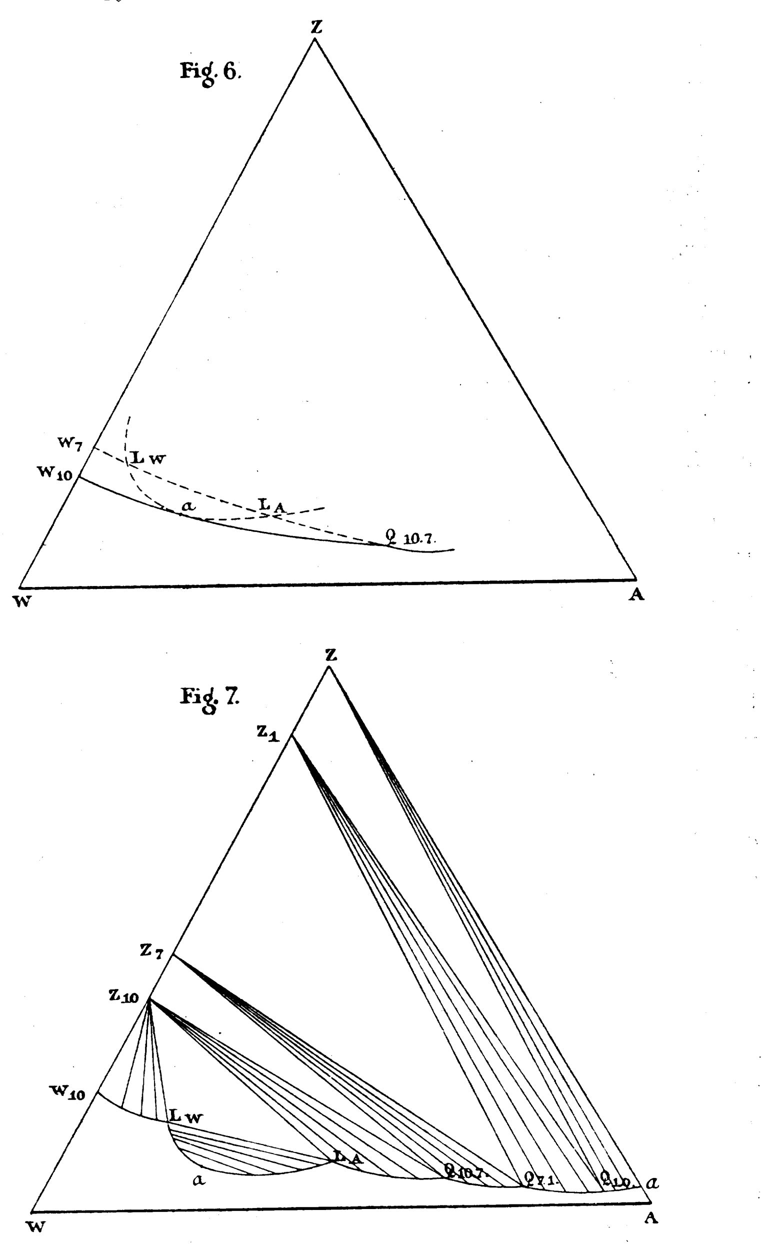
Fragen wir uns jetzt, welche Formänderungen die Isotherme bei Erhöhung der Temperatur erleiden wird, so hat man zu beachten, dass die Berührungskurve des Kegels und die Binodalkurve sich einander nähern und sich berühren im Faltenpunkt α.

Die Bedeutung dieses Berührungspunktes ist bei der Besprechung der Quadrupelkurven schon hervorgehoben: eine kritische Phase ist hier mit einer festen Phase, Z_7, im Gleichgewicht, aber im metastabilen Zustand — metastabil nämlich Z_{10} gegenüber. Auch hat sich dabei schon ergeben, wie aus den Versuchsergebnissen abgeleitet ist, dass diese Berührung bei 21·8° stattfindet, und dass die Zusammensetzung der kritischen Phase annähernd ist:

$$16\,\%\ A, \qquad 13\,\%\ S, \qquad 71\,\%\ W.$$

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur durchdringt die Binodalkurve die Kurve $W_7 Q_{10 \cdot 7}$. Es giebt dann ein metastabiles Gleichgewicht L_W, L_A, Z_7; die Zusammensetzung dieser konjugierten Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit Z_7 kann für jede Temperatur aus Fig. 3 abgeleitet

werden. Weiter giebt es eine Reihe konjugierter Flüssigkeiten, welche metastabil sind Z_{10}, aber nicht Z_7 gegenüber.



Bei 27·7° findet Berührung statt zwischen der Binodalkurve und der Kurve W_{10}—$Q_{10\cdot7}$. Ein Teil der Isotherme ist für diesen Fall ge-

zeichnet in Fig. 6. Es giebt nun wieder eine kritische Phase mit einer festen Phase im Gleichgewicht, aber dieses Gleichgewicht ist vollkommen stabil. Die Stelle von W_7 kann aus den Löslichkeitsbestimmungen Loewells, die von L_W und L_A aus Fig. 3 abgeleitet werden.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur durchdringt die Binodalkurve die Kurve W_{10}—$Q_{10\cdot 7}$. Dieser Fall wird dargestellt durch Fig. 7.

Die Kurve $W_7 - Q_{10\cdot 7}$ und der metastabile Teil der Binodalkurve werden von hier ab aus den Figuren fortgelassen.

Von zwei Isothermen von diesem Typus habe ich Punkte bestimmt, nämlich bei 28·2° und bei 29·7°. Die Ergebnisse findet man in den Tabellen 11 und 12.

Tabelle 11.

Isotherme von 28·2°.

	L_A			L_W		
	% A	% S	% W	% A	% S	% W
Punkt W_{10}				0	25·3	74·7
„ auf W_{10}—L_W				6·4	20·1	73·5
„ L_A	23·5	7·3	69·2	7·9	18·6	73·5 L_W
Punkte auf L_A—$Q_{10\cdot 7}$	29·6	4·6	65·8			
	50·5	0·8	48·7			
$Q_{10\cdot 7}$	64·2	0·2	35·6			
$Q_{7\cdot 1}$	74·1	—	—			

Tabelle 12.

Isotherme von 29·7°. Konjugierte Flüssigkeiten.

L_A			L_W		
% A	% S	% W	% A	% S	% W
40·0	2·1	57·9	2·9	25·5	71·6
29·9	4·8	65·3	5·7	21·6	72·7
21·1	8·6	70·3	9·8	17·1	73·1

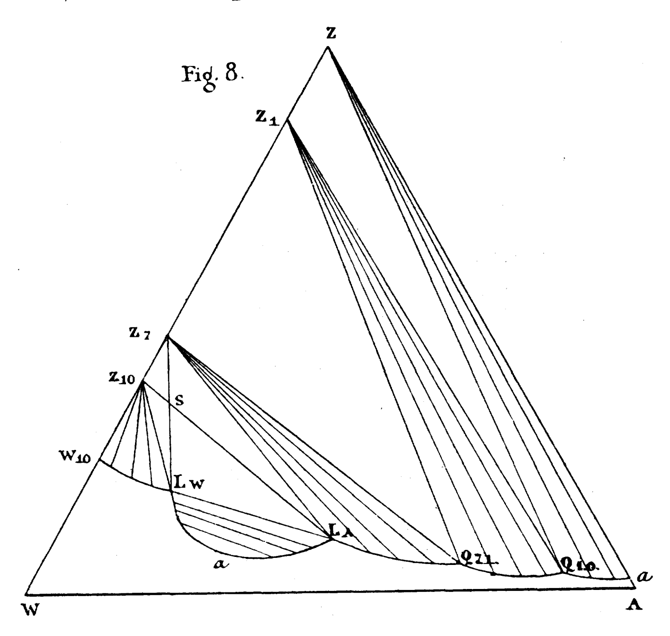
Zusammensetzung der Flüssigkeiten bei 29·7° im Gleichgewicht mit einer festen Phase.

56·0	0·5	43·5	Punkt auf L_A—$Q_{10\cdot 7}$
60·6	0·4	39·0	„ $Q_{10\cdot 7}$.

Über die Bedeutung der verschiedenen Dreiecke und Sektoren in Fig. 7 braucht nach der bei Fig. 5 gegebenen Auseinandersetzung nicht viel mehr gesagt zu werden. Die Komplexe im Segment $L_W a L_A$ werden sich teilen in zwei konjugierte Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung angegeben wird durch die Schnittpunkte des Bogens $L_W a L_A$ mit der Erzeugenden der Regelfläche, welche durch den den Komplex darstellenden Punkt geht. Punkte innerhalb des Dreiecks $Z_{10} L_W L_A$ werden sich teilen in die drei Phasen durch die Eckpunkte dargestellt, und dasselbe gilt für das Dreieck $Z_{10} Z_7 Q_{10\cdot 7}$. Bei Erhöhung der Temperatur zieht

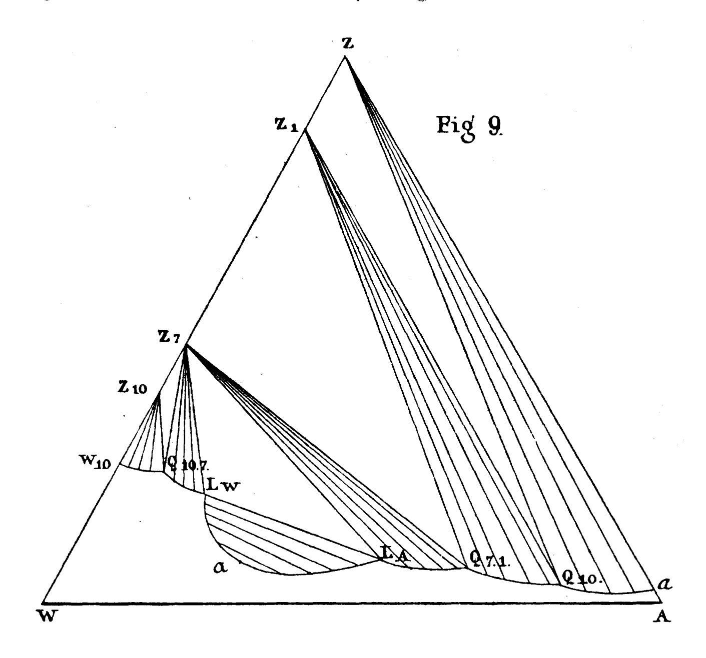
die Kurve $W_{10}Q_{10\cdot 7}$ sich um Z_{10} zusammen. Deshalb nähert der Punkt $Q_{10\cdot 7}$ sich dem Punkte L_A, und der Sektor $Z_{10}L_AQ_{10\cdot 7}$ wird stets kleiner, bis endlich $Q_{10\cdot 7}$ mit L_A zusammenfällt.

Die beiden dreiphasigen Dreiecke $Z_{10}Q_{10\cdot 7}Z_7$ und $Z_{10}L_WL_A$ haben sich also aneinander gefügt zu einem Viereck $Z_{10}L_WL_AZ_7$, und der Sektor $Z_{10}L_AQ_{10\cdot 7}$ ist eingeschrumpft zur Linie $Z_{10}L_A$ (Fig. 8). Die konjugierten Flüssigkeiten L_AL_W können nun sowohl mit Z_{10} als mit Z_7 im Gleichgewicht sein; es können, wenn wir auch die Gasphase in Rechnung ziehen, fünf Phasen miteinander im Gleichgewicht sein; wir haben hier also einen Quintupelpunkt, und zwar, wie schon früher mitgeteilt wurde, bei der Temperatur $31{\cdot}1^0$.



Welche Umwandlung in diesem Quintupelpunkte vor sich gehen wird, können wir aus den Isothermen ableiten. Dazu müssen wir auch noch die Isotherme einer Temperatur etwas über $31{\cdot}1^0$ betrachten. Der Punkt $Q_{10\cdot 7}$, der bei seiner Bewegung nach links mit L_A zusammengefallen war, und von dem man bei der Temperatur auch annehmen konnte, er werde durch L_W dargestellt (da es zwei Flüssigkeiten gab, welche gleichzeitig mit Z_{10} und Z_7 im Gleichgewicht sein konnten) finden wir jetzt links von L_W zurück (Fig. 9). Das Viereck $Z_{10}L_WL_AZ_7$, entstanden durch die Zusammenfügung der Dreiecke $Z_{10}Q_{10\cdot 7}Z_7$ und $Z_{10}L_WL_A$ nach der Linie $Z_{10}L_A$, hat sich geöffnet nach Z_7L_W, so dass der Sektor $Z_7Q_{10\cdot 1}L_W$ entstanden ist (Fig. 9). Denken wir uns jetzt

einen Komplex im Dreieck $SL_W L_A$ (Fig. 8, wo S der Schnittpunkt der Diagonalen ist). Bei einer Temperatur unendlich wenig unter 31·1°, wenn also auch der Sektor $Z_{10}L_A Q_{10\cdot 7}$ in Fig. 7 schon unendlich klein ist, wird dieser Komplex sich teilen in Z_{10}, L_W und L_A; bei einer Temperatur unendlich wenig über 31·1°, wenn also der Sektor $Z_7 Q_{10\cdot 7} L_W$ in Fig. 9 noch unendlich klein ist, wird dieser Komplex sich teilen in Z_7, L_W und L_A. Es hat also bei der Temperatur 31·1° eine Umwandlung stattgefunden, wobei Z_{10} in Z_7 umgewandelt ist.



Wir können uns einen Komplex innerhalb des Vierecks $Z_{10}L_W L_A Z_7$ zusammengesetzt denken aus zwei Gemischen: ein Gemisch der Hydrate Z_7 und Z_{10}, dargestellt durch einen Punkt auf der Seite WZ zwischen Z_7 und Z_{10} und ein Gemisch der Flüssigkeiten L_W und L_A dargestellt durch einen Punkt auf der geraden Linie $L_W L_A$. Die Punkte dieser Gemische und der Punkt des Komplexes müssen auf einer Geraden liegen. Wird nun, wie oben gezeigt, Z_{10} in Z_7 umgewandelt, so bewegt sich der Punkt zwischen Z_{10} und Z_7 in der Richtung nach Z_7. Der Punkt des Komplexes bleibt an seiner Stelle, der Punkt auf der Linie $L_W L_A$ muss sich dann bewegen in der Richtung nach L_W: die Menge L_W vermehrt sich also auf Kosten der Menge L_A.

Die Reaktion im Quintupelpunkte wird deshalb:

$$Z_{10} + L_A \rightleftarrows Z_7 + L_W$$

eine Reaktion, welche bei Temperaturerhöhung von links nach rechts und bei Temperaturerniedrigung von rechts nach links verläuft.

Man kann aus dieser Gleichung auch die Mengen berechnen, welche ineinander umgewandelt werden, wenn nur die Zusammensetzung von L_W und L_A bekannt ist. Aus den Bestimmungen, angeführt in Tabelle 3, leite ich für die Zusammensetzung von L_W und L_A bei 31·1° ab:

	% A	% S	% W
L_A	52·0	0·8	47·2
L_W	1·8	29·3	68·9

Der Salzgehalt des Hydrats Z_{10} ist 37·1%, von Z_7 45·7%. Setzen wir nun, dass von Z_{10} und L_A zusammen 100 g umgewandelt werden (und zwar x g Z_{10} + $[100 - x]$ g L_A) in 100 g von Z_7 und L_W zusammen (und zwar y g Z_7 und $[100 - y]$ g L_W), so dass die Reaktion wird:

$$x Z_{10} + (100 - x) L_A \rightleftarrows y Z_7 + (100 - y) L_W,$$

so können wir x und y in folgender Weise berechnen:

Die Hydrate enthalten keinen Alkohol; es muss also die Menge des Alkohols in der $(100 - x)$ g L_A, welche verschwinden (wir nehmen an, dass die Reaktion in der Richtung höherer Temperatur stattfindet), der Menge des Alkohols in den $(100 - y)$ g L_W gleich sein, welche entstehen. Der Alkoholgehalt der Flüssigkeiten findet sich in den aus Tabelle 3 berechneten Ziffern; so ergiebt sich dann die Gleichung:

$$\frac{52}{100}(100 - x) = \frac{1{\cdot}8}{100}(100 - y).$$

Ferner muss der Salzgehalt sämtlicher Stoffe im linken Glied der Gleichung dem der Stoffe im rechten Glied gleich sein. Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{37{\cdot}1}{100}x + \frac{0{\cdot}8}{100}(100 - x) = \frac{45{\cdot}7}{100}y + \frac{29{\cdot}3}{100}(100 - y).$$

Aus diesen zwei Gleichungen findet man $x = 98{\cdot}0$ und $y = 43{\cdot}2$, so dass die Reaktion sich folgenderweise darstellen lässt:

$$98{\cdot}0\,\mathrm{g}\, Z_{10} + 2{\cdot}0\,\mathrm{g}\, L_A \rightleftarrows 43{\cdot}2\,\mathrm{g}\, Z_7 + 56{\cdot}8\,\mathrm{g}\, L_W.$$

Man sieht hieraus, dass mit jedem 98·0 g Z_{10}, welche verschwinden, gleichzeitig 2·0 g der alkoholischen Schicht verschwinden; es entstehen dann 43·2 g Z_7 und 56·8 g der wässerigen Schicht. Dass eine so grosse Menge dieser letzteren entsteht, wird verursacht durch das Freiwerden der drei Mole Wasser aus Z_{10}; da die wässerige Schicht auch ein wenig Alkohol enthält, müssen die verschwindenden 2·0 g L_A dienen, um mit deren Alkoholgehalt den von L_W wieder herzustellen.

Geht die Umwandlung jedoch in der Richtung nach niedriger Tem-

peratur vor sich, so werden gleichzeitig mit 43·2 g Z_7 umgewandelt 56·8 g L_W, und es werden gebildet 98·0 g Z_{10} und 2·0 g L_A.

Über die Temperatur des Quintupelpunktes finden wir also die Form der Isotherme, wie sie in Fig. 9 gezeichnet ist. Die Flüssigkeiten L_W und L_A sind jetzt mit Z_7 im stabilen Gleichgewicht: dieses Gleichgewicht war auch schon bei niedriger Temperatur da, wie wir sahen bei Fig. 6, aber es war da metastabil Z_{10} gegenüber. Man vergleiche Fig. 3, wo in P die punktierte metastabile Quadrupelkurve für Z_7 übergeht in den stabilen Teil PQ.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verschiebt sich $Q_{10\cdot 7}$ nach links und kommt endlich auf die Seite WZ. Der Sektor $Z_{10}W_{10}Q_{10\cdot 7}$ ist dadurch verschwunden. W_{10} fällt bei dieser Temperatur mit $Q_{10\cdot 7}$ zusammen, die beiden Hydrate können mit einer wässerigen Lösung des Salzes im Gleichgewicht sein. Diese Temperatur ist also 31·85°, die des früher besprochenen Quadrupelpunktes:

$$Z_{10} + Z_7 + L$$

im System Natriumkarbonat—Wasser. Das Hydrat Z_{10} ist von dieser Temperatur ab als stabile Phase verschwunden.

Die Änderungen, welche die Isotherme bei weiterer Erhöhung der Temperatur erleidet, sind den schon besprochenen ganz analog. Der Punkt $Q_{7\cdot 1}$ nähert sich bei seiner Verschiebung nach links dem Punkte L_A und fällt bei 34·6° damit zusammen. Die konjugierten Flüssigkeiten L_A und L_W können bei dieser Temperatur sowohl mit Z_7 als mit Z_1 im Gleichgewicht sein. Die Reaktion in diesem Quintupelpunkte kann in einer analogen Weise wie beim vorigen abgeleitet werden: man erhält dann:

$$Z_7 + L_A \rightleftarrows Z_1 + L_W.$$

Aus der Tabelle 2 kann man annähernd die Zusammensetzung der Flüssigkeiten L_W und L_A ableiten. Sie sind:

	% A	% S	% W
L_A	63·3	0·3	36·4
L_W	1·0	32·5	66·5

Der Salzgehalt des Hydrats Z_1 ist 85·5%. Wenn man setzt:

$$x Z_7 + (100 - x) L_A \rightleftarrows y Z_1 + (100 - y) L_W,$$

so folgen hieraus die Gleichungen:

$$(100 - x)\frac{63\cdot 3}{100} = (100 - y)\frac{1\cdot 0}{100}$$

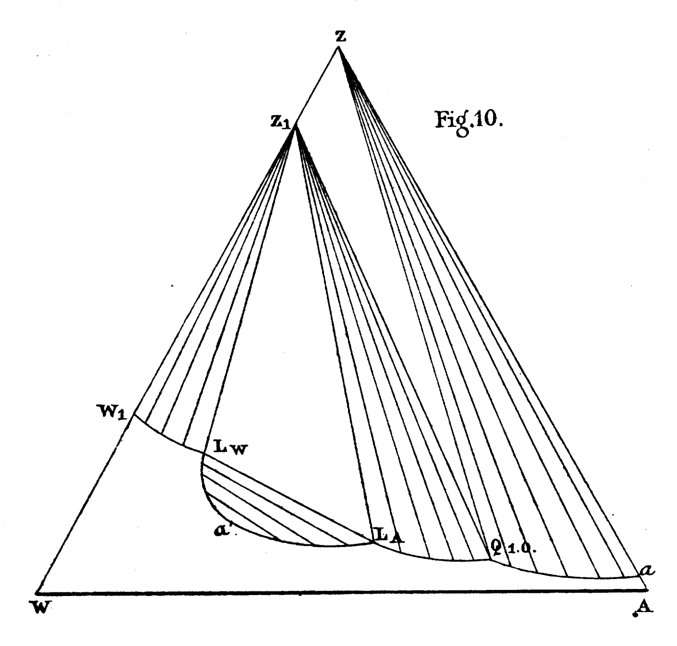
$$x\frac{45\cdot 7}{100} + (100 - x)\frac{0\cdot 3}{100} = y\frac{85\cdot 5}{100} + (100 - y)\frac{32\cdot 5}{100},$$

woraus sich ergiebt $x = 98\cdot 8$ und $y = 24\cdot 0$, also:

$$98{\cdot}8\,Z_7 + 1{\cdot}2\,L_A \rightleftarrows 24{\cdot}0\,Z_1 + 76{\cdot}0\,L_W.$$

Bei der Umwandlung von 98·8 g Z_7 verschwinden also zugleich 1·2 g L_A und werden gebildet 24·0 g Z_1 und 76·0 g L_W.

Ist auch die Temperatur dieses Quintupelpunktes überschritten, so finden wir $Q_{7\cdot1}$ links von L_W zurück, und dieser Punkt bewegt sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur noch mehr nach links, bis es bei 35·1° auf die Seite WZ kommt. Es giebt dann einen Quadrupelpunkt im System Natriumkarbonat—Wasser: über diese Temperatur ist Z_7 als stabile Phase verschwunden. Die konjugierten Phasen L_W und L_A sind von



34·6° ab im Gleichgewicht mit Z_1. Die Isotherme für eine Temperatur über 35·1° ist in Fig. 10 dargestellt. Bei 40° habe ich die Zusammensetzung einiger konjugierten Phasen bestimmt; man findet sie in der:

Tabelle 13.

Zusammensetzung der konjugierten Flüssigkeiten bei 40°.

	L_A			L_W		
% A	% S	% W	% A	% S	% W	
61·0	0·4	38·6	1·2	31·9	66·9	(im Gleichgewicht mit Z_1)
41·5	2·1	56·4	3·5	24·8	71·7	
34·0	3·7	62·3	5·3	21·3	73·4	
26·7	6·2	67·1	7·8	19·4	72·8	
20·9	9·3	69·8	12·0	15·3	72·7	

Bei einigen höheren Temperaturen habe ich noch die Flüssigkeiten bestimmt, welche mit Z_1 im Gleichgewicht waren. Über 68° habe ich jedoch keine Bestimmungen mehr angestellt. Es ist möglich, dass noch ein Quintupelpunkt kommt, wobei zwei flüssige Phasen mit Z_1 und Z_0 im Gleichgewicht sind, es scheint aber auch möglich, dass die Berührungskurve des Kegels wieder unter die Binodalkurve zu liegen kommt, und diese also metastabil sind.

5. Darstellung im Raume.

Um eine vollendete Darstellung der Gleichgewichte in einem ternären System zu erhalten, muss man sich einer räumlichen Darstellung bedienen. Man betrachtet zu diesem Zwecke die Richtung senkrecht auf die Ebene des Isothermedreiecks als Temperaturaxe und stellt die Isothermen dieser Axe entlang hintereinander. Die ganze Figur ist dann beschlossen in einem dreiseitigen Prisma, die in dieser Weise zusammengefügten Linien in den Isothermdreiecken werden Flächen, und die Schnittpunkte der Linien in den Isothermdreiecken werden die Schnittlinien dieser Flächen.

Für die Temperaturen, bei denen ich Beobachtungen angestellt habe, ist dieses Prisma gezeichnet in Fig. 11. Auf den Seitenflächen liegen Kurven, welche die Gleichgewichte in den binären Systemen darstellen. Auf der Grundfläche $WAA'W'$ liegen keine Kurven, weil Alkohol und Wasser bei den in Betracht kommenden Temperaturen keine drei Phasen zu bilden vermögen. Auf der Seitenfläche $AA'Z'Z$ liegt die Kurve LN, welche die Lösungen angiebt, welche mit Natriumkarbonat im Gleichgewicht sein können im System Natriumkarbonat — Alkohol. Da das Salz im Alkohol nahezu unlöslich ist, wird diese Kurve fast mit AA' zusammenfallen.

Auf der Seitenfläche $WW'ZZ'$ liegen die Kurven BR, RS und SF, welche die Lösungen angeben, welche bezw. mit Z_{10}, Z_7 und Z_1 im Gleichgewicht sein können im System Natriumkarbonat—Wasser. Die Figur auf dieser Seitenfläche kommt also überein mit Fig. 1.

Innerhalb des Prismas beachten wir zuerst die beiden Quintupelpunkte. Der Punkt $P_A P_W$ ist der bei 31·1° mit den Phasen $Z_{10} Z_7 L_A L_W$. Der Punkt $Q_A Q_W$ ist der bei 34·6° mit den Phasen $Z_7 Z_1 L_A L_W$. Von P aus gehen vier Quadrupelkurven:

1. Die Doppelkurve $P_A M$ und $P_W M$ mit den Phasen $Z_{10} L_A L_W$. Sie hat ein Temperaturminimum bei 27·7°, wo die zwei Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit Z_{10} identisch werden (Punkt M), und wo also die beiden Äste der Quadrupelkurve ineinander übergehen.

2. Die Doppelkurve $P_A Q_A$ und $P_W Q_W$ mit den Phasen $Z_7 L_A L_W$. Diese Kurve erstreckt sich nur über 3·5° und endet im folgenden Quintupelpunkte: $Q_A Q_W$.

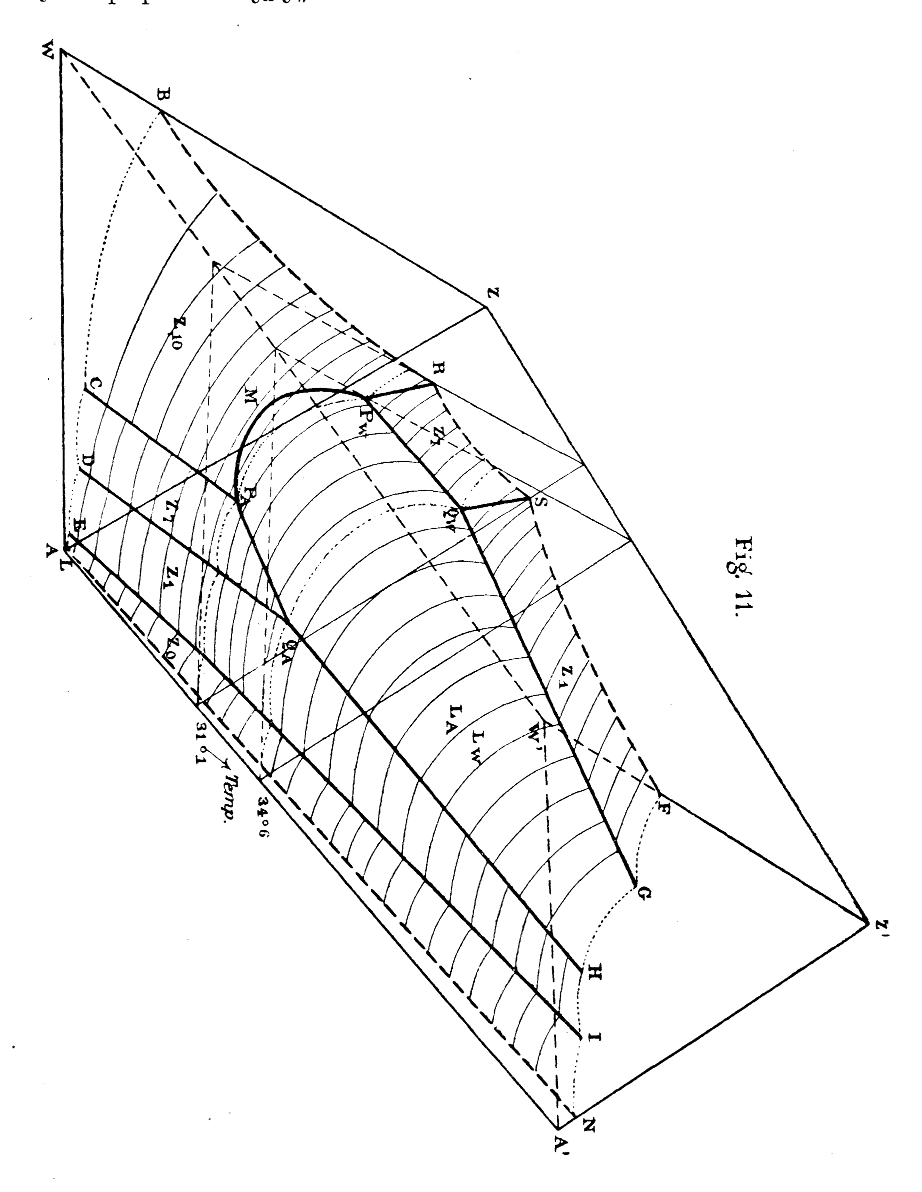


Fig. 11.

3. Die Kurve $P_A C$ mit den Phasen $Z_{10} Z_7 L_A$. Sie geht von P_A nach niedriger Temperatur. Aus der Fig. 3, wo sie durch die Kurve PX dargestellt wird, kann man sehen, dass der Alkoholgehalt von L_A

zunimmt, indem die Temperatur fällt. Das Ende dieser Kurve ist nicht bekannt, wie schon früher besprochen wurde.

4. Die Kurve $P_W R$ mit den Phasen $Z_{10} Z_7 L_W$. Diese Kurve geht von P_W nach höherer Temperatur und endet in R auf der Seitenfläche $WW'Z'Z$, dem Quadrupelpunkte mit den festen Phasen Z_{10} und Z_7 im System Natriumkarbonat—Wasser. Die Temperatur dieses Quadrupelpunktes ist 31·85°, die von P 31·1°, die Kurve $P_W R$ ist also nur sehr kurz.

Von Q aus gehen die folgenden Quadrupelkurven:

1. Die schon besprochene Doppelkurve $Q_A P_A$ und $Q_W P_W$ mit den Phasen $Z_7 L_A L_W$.

2. Die Doppelkurve $Q_A H$ und $Q_W G$ mit den Phasen $Z_1 L_A L_W$. Das Ende dieser Kurve ist nicht bekannt. Es kann sein, dass an ihrer Stelle wieder eine Quadrupelkurve mit den Phasen $Z_0 L_A L_W$ tritt; es könnte aber auch sein, dass sie durch das wieder Identischwerden der flüssigen Phasen mit einem Temperaturmaximum endete, denn aus meinen Bestimmungen (Tabelle 2) geht hervor, dass bei höherer Temperatur die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten einander wieder ein wenig nähern. Jedenfalls müsste man diese Frage durch eine Untersuchung mit erhöhtem Druck zu lösen suchen, da auf die Quadrupelkurve $Z_1 L_A L_W$ der Siedepunkt der Flüssigkeiten bei Atmosphärendruck schon erreicht wird.

3. Die Kurve $Q_A D$ mit den Phasen $Z_7 Z_1 L_A$. Sie geht von Q_A nach niedriger Temperatur, der Alkoholgehalt nimmt dabei zu (siehe QY in Fig. 3), das Ende ist nicht bekannt.

4. Die Kurve $Q_W S$ mit den Phasen $Z_7 Z_1 L_W$, welche von Q_W nach höherer Temperatur geht und auf der Seitenfläche $WW''ZZ'$ endet im Punkte S, dem Quadrupelpunkte mit den festen Phasen Z_7 und Z_1 im System Natriumkarbonat—Wasser. Diese Kurve erstreckt sich nur über das Temperaturintervall von 34·6—35·1°.

Ausser den schon erwähnten Quadrupelkurven sieht man in Fig. 11 auch noch die Kurve EJ mit den Phasen $Z_1 Z L_A$; ihre Endpunkte sind unbekannt, und ich habe keinen einzigen Punkt dieser Kurve bestimmt.

Wenn wir zu den Tripelflächen übergehen, so finden wir, dass auf der Fläche $ELNJ$ miteinander im Gleichgewicht sind die Phasen Z und L. Die Fläche mit den Phasen Z und L ist durch die Fläche mit den konjugierten Flüssigkeiten in zwei Stücke geteilt, nämlich $DEJHQ_A$ mit den Phasen Z_1 und L_A, und $SQ_W FG$ mit den Phasen Z_1 und L_W. Ebenso ist die Fläche mit den Phasen Z_7 und L geteilt in $CDQ_A P_A$ mit den Phasen Z_7 und L_A, und $RP_W Q_W S$ mit den Phasen

Z_7 und L_W. Auf der Fläche BCP_AMP_WR sind im Gleichgewicht Z_{10} und L; auf der Fläche $GQ_WP_WMP_AQ_AH$ endlich sind im Gleichgewicht die konjugierten Phasen L_W und L_A.

Jetzt wollen wir noch die Raumverteilung im ganzen Prisma untersuchen, und wir können uns davon am einfachsten eine Vorstellung machen, wenn wir uns die ganze Figur entstanden denken durch die Verschiebung eines Dreiecks senkrecht auf der Axe. Der Durchschnitt, den ein solches Dreieck uns darbietet, ist eine Isotherme, und diese Isotherme nimmt bei der Verschiebung die verschiedenen Formen an, welche ich oben besprochen habe. Wie schon bemerkt, bilden die Punkte im Dreieck bei der Verschiebung Kurven und die Kurven Flächen; die Flächenteile des Dreiecks bilden die Raumteile des Prismas.

Verschieben wir jetzt das Dreieck von niedriger nach höherer Temperatur. Bei einer Temperatur unter 27·7° hat die Isotherme die Gestalt, welche in der Fig. 5 dargestellt ist; die acht Abteilungen, in welche das Dreieck geteilt ist, werden bei der Verschiebung die gleiche Zahl Raumteile bilden, welche wir folgendermassen unterscheiden.

Der Raum gebildet durch:

den Sektor $ZaQ_{1\cdot 0}$:	Raum	**0**
das Dreieck $ZQ_{1\cdot 0}Z_1$:	„	**1·0**
den Sektor $Z_1Q_{1\cdot 0}Q_{7\cdot 1}$:	„	**1**
das Dreieck $Z_1Q_{7\cdot 1}Z_7$:	„	**7·1**
den Sektor $Z_7Q_{7\cdot 1}Q_{10\cdot 7}$:	„	**7**
„ „ $Z_7Q_{10\cdot 7}Z_{10}$:	„	**10·7**
„ „ $Z_{10}Q_{10\cdot 7}W_{10}$:	„	**10**
„ Teil $WAaQ_{1\cdot 0}Q_{7\cdot 1}Q_{10\cdot 7}W_{10}$:	„	**H**

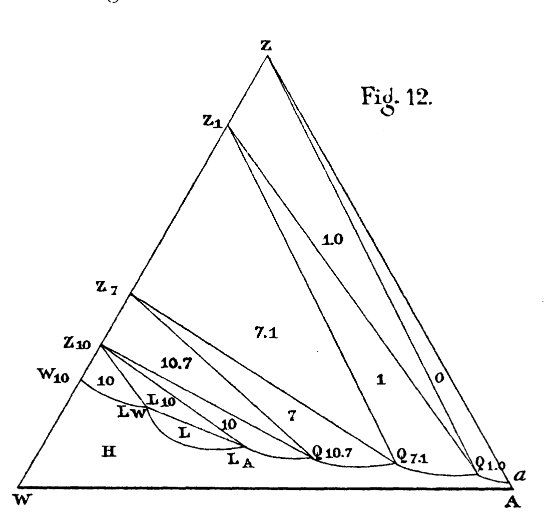
Alle Komplexe, welche sich in den hier beschriebenen Raumteilen des Prismas befinden, werden in einer für jeden Raumteil bestimmten Weise in Phasen geteilt. Diese Phasen sind für jeden Raumteil dieselben als für den zugehörigen Teil des Dreiecks. Für diese Teile habe ich die Teilung schon besprochen. Man sieht also leicht ein, dass z. B. Komplexe im Raume **7** sich teilen werden in Z_7 und eine Lösung der Tripelfläche; die Komplexe im Raume **10·7** in $Z_{10} + Z_7$ und eine Lösung der Quadrupelkurve $Z_{10} + Z_7 + L$, u. s. w.

Erhöhen wir jetzt die Temperatur, so können von 27·7° an zwei flüssige Phasen im stabilen Zustand auftreten. Es erscheinen also im Dreieck zwei neue Teile, m. a. W., das Dreieck durchschneidet zwei neue Raumteile des Prismas, und zwar:

den Raum gebildet durch das Dreieck $Z_{10}L_AL_W$: Raum $\mathbf{L_{10}}$,
„ „ „ „ „ „ $L_A\alpha L_W$: „ **L**.

Komplexe unterhalb des Raumes $\mathbf{L_{10}}$ werden bestehen aus der festen Phase Z_{10} mit den beiden flüssigen Phasen L_A und L_W; die innerhalb **L** werden sich in die beiden flüssigen Phasen teilen.

Der Raum **10** besteht jetzt aus zwei Teilen; ein Teil liegt rechts, ein Teil links von ($\mathbf{L_{10}}$) (Fig. 12).



Erhöhen wir die Temperatur noch mehr, so wird der rechte Teil von **10** kleiner, bis er bei 31·1° verschwindet. Bei dieser Temperatur findet die Umwandlung statt, welche bei den Isothermen ausführlich besprochen ist. Etwas darüber finden wir die konjugierten Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit Z_7 statt mit Z_{10}. Der Raum $\mathbf{L_{10}}$ endet hier, und an seine Stelle kommt:

der Raum gebildet durch das Dreieck $Z_7 L_A L_W$: Raum $\mathbf{L_7}$.

Der Raum **10·7** und ein Teil von **7** liegen jetzt links von $\mathbf{L_7}$. Der Raum **10** wird bei weiterer Erhöhung der Temperatur kleiner und endet bei 31·85° zugleich mit **10·7**. Der Teil von **7** rechts von $\mathbf{L_7}$ wird gleichfalls kleiner und verschwindet bei 34·6°. Etwas darüber finden wir L_A und L_W im Gleichgewicht mit Z_1.

Der Raum $\mathbf{L_7}$ endet hier, und an seine Stelle kommt: der Raum gebildet durch das Dreieck $Z_1 L_A L_W$: Raum $\mathbf{L_1}$.

Der Raum **7·1** und ein Teil von **1** liegen jetzt links von $\mathbf{L_1}$. Der Raum **7** wird bei weiterer Erhöhung der Temperatur kleiner und verschwindet bei 35·1°.

Weitere Änderungen sind nicht mehr experimentell untersucht.

Im ganzen hat also das Prisma der Fig. 11 folgende Raumteile: **0**, **1**, **7** und **10**, deren Komplexe aus einem Hydrat und einer Flüssigkeit bestehen; **0·1**, **1·7** und **7·10**, deren Komplexe sich teilen in zwei Hydrate neben einer Flüssigkeit; $\mathbf{L_{10}}$, $\mathbf{L_7}$ und $\mathbf{L_1}$, deren Komplexe bestehen aus einem Hydrat im Gleichgewicht mit zwei flüssigen Phasen; **L** dessen Komplexe zwei konjugierte Flüssigkeiten ohne feste Phase bilden, und endlich **H**, das ungesättigte Gebiet, wo alle Komplexe homogene Flüssigkeiten bleiben.

Wenn ich jetzt noch mitteile, dass die Fläche, durch die Binodalkurve gebildet, an der alkoholischen Seite mit der Temperatur ein wenig steigt, an der wässerigen Seite ziemlich unverändert bleibt, so glaube ich, die Anwendung dieser Darstellung auf das Verhalten eines Komplexes bei Temperaturerhöhung dem Leser überlassen zu können, und ebenso die Darstellung der oben besprochenen metastabilen Gleichgewichte in diesem Prisma.

6. Vergleichung der Systeme Natriumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser und Natriumkarbonat—Methylalkohol—Wasser mit den übereinstimmenden Systemen von Kaliumkarbonat.

Die Systeme Kaliumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser und Kaliumkarbonat—Methylalkohol—Wasser, welche von De Bruyn untersucht sind, kommen insofern mit dem hier besprochenen überein, dass in beiden zwei flüssige Phasen sich bilden können; K_2CO_3 ist also im stande, sowohl Gemische von Äthyl- als Methylalkohol mit Wasser zu entmischen in zwei Flüssigkeiten. Zwischen den beiden von De Bruyn untersuchten Systemen besteht jedoch dieser Unterschied, dass diese Entmischung in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei einer viel niedrigeren Temperatur vorkommen kann als bei Methylalkohol und Wasser. Für das System mit Methylalkohol findet De Bruyn als Temperaturminimum für das Vorkommen zweier konjugierter Flüssigkeiten im stabilen Zustand -35°. Bei dieser Temperatur werden also zwei flüssige Phasen neben einer festen Phase identisch.

Im System mit Äthylalkohol scheint dieses Temperaturminimum sehr niedrig zu liegen, denn in der Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten, welche mit festem Salz im Gleichgewicht sein können, ist bei fallender Temperatur nur eine äusserst geringe Annäherung zu bemerken. Man vergleiche nur die folgenden Ziffern, welche ich der Abhandlung De Bruyns entnehme:

Zusammensetzung der konjugierten Lösungen im Gleichgewichte mit festem Hydrat.

	L_A			L_W		
Temp.	% W	% A	% S	% W	% A	% S
75°	8·5	91·4	0·1	41·9	0·2	57·9
—18°	9·7	90·3	0·0	48·6	0·2	51·2

Während eines Temperaturfalles von 93° fällt der Alkoholgehalt von L_A also nur 1·1 % und der Salzgehalt von L_W 6·7 %. Das Temperaturminimum, wo diese Flüssigkeiten identisch werden, wird also sehr niedrig liegen, viel niedriger als -35°, so dass wir den Schluss ziehen können: Ersetzt man im System Kaliumkarbonat—Äthylalkohol

—Wasser diesen Alkohol durch Methylalkohol, so wird das Temperaturminimum für das Bestehen stabiler konjugierter Phasen erhöht.

Im hier besprochenen System mit Äthylalkohol liegt das Temperaturminimum bei $+27.7^0$. Wenn nun die Systeme mit Na_2CO_3 sich denen mit K_2CO_3 ähnlich verhalten, so lässt sich ableiten, dass wenn man den Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt, das Temperaturminimum in dem neuen Systeme höher als 27.7^0 liegen wird, vielleicht so hoch, dass unter Atmosphärendruck ein stabiles Gleichgewicht zweier konjugierter Flüssigkeiten nicht bestehen kann. Diese Vermutung habe ich durch den Versuch bestätigt gefunden. Ich habe Na_2CO_3 mit Gemischen von Methylalkohol und Wasser sehr verschiedener Konzentration zusammengebracht und alle drei Komplexe von Zimmertemperatur bis an ihren Siedepunkt erhitzt, ohne die Entstehung zweier Flüssigkeiten zu beobachten. Die gleiche Erfahrung machte De Bruyn mit Ammoniumsulfat[1]). Im System Ammoniumsulfat—Äthylalkohol—Wasser traten konjugierte Flüssigkeiten auf mit einem Temperaturminimum bei 8^0. Im System Ammoniumsulfat—Methylalkohol—Wasser dagegen konnten weder De Bruyn, noch Traube und Neuberg Entmischung beobachten. Auch hier scheint also die Ersetzung des Äthylalkohols durch Methylalkohol denselben Einfluss zu haben.

7. Über eine mögliche Zersetzung von Na_2CO_3 bei der Teilung in Flüssigkeitsschichten.

Wenn man, wie in dieser Abhandlung geschieht, das System Na_2CO_3—Äthylalkohol—Wasser auffasst als ein System mit drei Komponenten, so muss man dabei, achtgebend auf die Möglichkeit einer teilweisen hydrolytischen Spaltung des Salzes, die Annahme machen, dass bei den Gleichgewichten, wo zwei konjugierte Schichten zugegen sind (die also beide einen Teil des festen Komponenten gelöst enthalten) die hydrolytischen Spaltungsprodukte dieses Komponenten in beiden Flüssigkeiten in demselben Verhältnis zugegen sind. Als hydrolytische Spaltungsprodukte von Na_2CO_3 kann man annehmen $NaHCO_3$ und $NaOH$. Nun scheint es aber a priori auch möglich, dass diese Spaltungsprodukte in beiden Flüssigkeiten nicht in demselben Verhältnis vorkommen, dass z. B. die wässerige Schicht mehr $NaOH$, die alkoholische mehr $NaHCO_3$ enthält oder umgekehrt. Wäre dies der Fall, so würde die Grundlage der Behandlung dieses Systems eine falsche sein, denn es würde dann aus vier Komponenten bestehen. Es könnte nämlich in diesem Falle,

[1]) loc. cit. S. 96, Fussnote.

bei Änderung des Gleichgewichts, z. B. durch Temperaturänderung, die Menge des $NaOH$ in einer der Flüssigkeiten unabhängig von der Menge $NaHCO_3$ sich ändern. Man könnte dann auch in diesem Falle die Zusammensetzung der Flüssigkeiten nicht durch einen Punkt im Dreieck angeben.

Mit dem Zweck zu untersuchen, ob in diesem System ein solches Verhalten vorkam, habe ich einige Male die konjugierten Phasen mit zwei Indikatoren titriert, nämlich Methylorange und Phenolphtaleïn. Von diesen Indikatoren ändert das Methylorange erst dann seine Farbe, wenn alle Kohlensäure frei gemacht ist; das Phenolphtaleïn dagegen ist gegen $NaHCO_3$ neutral und wird also schon seine Farbe ändern, wenn Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ umgewandelt ist, wozu man nur die Hälfte der Säuremenge braucht, welche erforderlich ist, um alle Kohlensäure frei zu machen[1]).

Wenn man also einer Na_2CO_3-Lösung die beiden Indikatoren zufügt und mit Säure titriert, bis das Phenolphtaleïn seine Farbe ändert, so wird man, um die Farbenänderung des Methylorange hervorzurufen, noch eine gleich grosse Säuremenge hinzufügen müssen. Gab es jedoch in der Lösung im Anfang schon $NaHCO_3$, das dem Phenolphtaleïn gegenüber neutral ist, wohl aber durch Methylorange angezeigt wird, so wird die zweite Säuremenge grösser sein als die erstere. Gab es dagegen in der Lösung freies $NaOH$, das durch beide Indikatoren angezeigt wird, so wird die zweite Säuremenge kleiner sein als die erstere.

Bei meinen Versuchen stellte sich heraus, dass beide Säuremengen stets einander gleich waren, und dass also eine ungleiche Verteilung der Spaltungsprodukte des Na_2CO_3, wie im Anfang dieses Paragraphen als möglich erachtet wurde, nicht stattgefunden hatte.

8. Bestimmungen über den Druck der Gasphase im System Natriumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser.

Ich habe den Druck der Gasphase nur bestimmt bei einer Reihe von Punkten der Quadrupelkurve $Z_1 + L_W + L_A + D$. Hierbei gebrauchte ich den Apparat für Dampfdruckbestimmungen von Herrn Prof. Schreinemakers, den dieser die Güte hatte, mir zu leihen. Dieser Apparat besteht im wesentlichen aus einem Siedekolben mit Kühler, welcher Kühler luftdicht verbunden ist mit einem Luftreservoir,

---

[1]) Siehe über Phenolphtaleïne als Indikator: A. J. Cohn, Indicators and Test-papers S. 126 (1899); weiter Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 102 (1882) und **24**, 222 (1885).

worin man den Druck willkürlich ändern kann. In diesen Kolben werden die drei Komponenten in solchem Verhältnis zusammengefügt, dass bei Erhöhung der Temperatur die erwünschten Phasen entstehen würden, darauf Kolben und Kühler mit dem Reservoir in Verbindung gebracht, in dem nur ein geringer Druck herrschte, und das Wasserbad, in dem der Kolben stand, erwärmt, bis der Komplex, nur bestehend aus zwei Flüssigkeiten und Z_1, zu sieden anfing. Die Temperatur des Bades wurde so geregelt. dass sie nur wenig über der der siedenden Flüssigkeiten im Kolben war, und diese letzte, nachdem sie konstant geworden war, abgelesen. Zugleich wurde der Druck im Reservoir am Manometer beobachtet. Nach dieser Beobachtung wurde der Druck im Reservoir erhöht und das Wasserbad auf höhere Temperatur gebracht.

Der Komplex im Kolben ist ein monovariantes System, nämlich drei Komponenten in vier Phasen. Wird also der Druck geändert, so müssen die Temperatur und die Zusammensetzung der Phasen sich entsprechend ändern. Werden die Flüssigkeiten also sieden bleiben, m. a. W. wird der Dampfdruck des Systems dem erhöhten Druck des Reservoirs gleich bleiben, so muss die Temperatur höher werden: der Siedepunkt stellt sich also von selbst auf eine höhere Temperatur ein, wenn man die Temperatur des Wasserbades so regelt, dass die Flüssigkeit regelmässig im Sieden begriffen bleibt. Auch die Zusammensetzung der Flüssigkeiten wird sich ändern, so dass die flüssigen Phasen des Komplexes im Kolben bei fortwährender Änderung des Druckes die Punkte der Quadrupelkurve $Z_1 + L_W + L_A + D$ durchlaufen werden. Aus den Bestimmungen dieser Quadrupelkurve in Tabelle 2 kann man sehen, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeiten bei Änderung der Temperatur sich nur wenig ändert; dieses hatte zufolge, dass der ursprüngliche Komplex bei den verschiedenen Temperaturen des Versuches in die vier Phasen geteilt bleiben konnte. Zwar ist die Zusammensetzung der unter eigenem Druck siedenden Flüssigkeiten der unter Atmosphärendruck bestimmten nicht vollkommen gleich, aber der Unterschied ist, wie schon oben erwähnt, so gering, dass er ohne Zweifel innerhalb der Analysenfehler bleibt.

Die Temperaturen der Bestimmungen liegen zwischen 35·9° und 81·1°; bei dieser letzten Temperatur sieden die Flüssigkeiten, die miteinander und mit Z_1 im Gleichgewicht sind, beim Druck von 760 mm; es ist also die höchste Temperatur, wobei man, ohne zu höheren Drucken seine Zuflucht zu nehmen, die Zusammensetzung der Flüssigkeiten der Quadrupelkurve untersuchen kann.

Die oben beschriebenen Beobachtungen sind dreimal wiederholt in

einigermassen abweichenden Apparaten, die Ergebnisse stimmen sehr gut überein. Man findet sie in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Druck der Gasphase der Quadrupelkurve $Z_1 + L_W + L_A + D$.

Temp.	Druck in mm
35·9°	91^{5}
40·5	120
40·8	121^{5}
45·9	159^{5}
46·2	161
51·2	206
51·3	207
56·2	264
56·7	270
60·3	317
60·4	319^{5}
61·8	338
62·1	342
65·4	394^{5}
68·0	442
69·6	480
69·9	481
73·0	544
74·9	588^{5}
77·0	634
79·3	700^{5}
81·1	760

Ich habe mit Hilfe dieser Ergebnisse eine Zeichnung angefertigt, mit den Temperaturen als Abscissen und den Drucken als Ordinaten, so dass eine regelmässige Kurve entstand (Fig. 13). Hierdurch ward es möglich, auch bei anderen Temperaturen durch Interpolation den zugehörigen Druck zu finden.

Man kann thermodynamisch eine Formel ableiten für das Verhältnis zwischen Druck und Temperatur bei einem Systeme von drei Komponenten in vier Phasen, wobei man in diesem Falle annehmen kann, dass das Natriumkarbonat nicht in den Dampf übergeht; es kommen jedoch in dieser Formel Grössen vor, welche ihre experimentelle Prüfung sehr schwierig machen.

Ich habe jedoch auf andere Weise einen Schluss aus meinen Beobachtungen ziehen können, und zwar durch Vergleichung mit den Tensionsbestimmungen von Wasser—Alkoholgemischen bei verschiedenen Temperaturen. Es ist nämlich klar, dass jede der beiden flüssigen Phasen

für sich denselben Druck ausüben wird, als das ganze System bei derselben Temperatur. Der Druck der alkoholischen Schicht für sich oder der wässerigen Schicht für sich müssen also bei einer gegebenen Temperatur dem Druck des ganzen Systems bei dieser Temperatur gleich sein. Der Druck zweier konjugierten Phasen, wie sehr auch ihre Zusammensetzung verschieden ist, muss dieselbe sein. Konowalow[1]) hat Versuche angestellt, um diesen theoretisch abgeleiteten Satz experimentell zu beweisen, und er hat bei verschiedenen Systemen, u. a. Kaliumkarbonat—Äthylalkohol—Wasser und Kaliumkarbonat—Methylalkohol—Wasser, eine befriedigende Gleichheit des Druckes bei den voneinander getrennten konjugierten Flüssigkeiten gefunden.

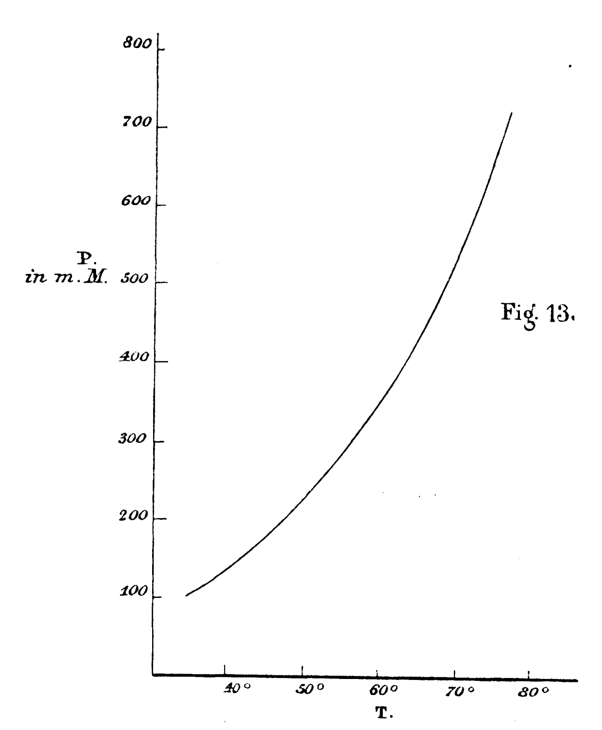


Fig. 13.

Da nun die Zusammensetzung der flüssigen Phasen eines grossen Teiles der Quadrupelkurve bekannt war (Tabelle 2), und die alkoholische Schicht nur wenig Salz enthielt, so konnte aus den Beobachtungen abgeleitet werden der Druck eines Wasser—Alkoholgemisches, dem ein wenig Natriumkarbonat zugefügt war bei einer bestimmten Temperatur. Andererseits konnte ich aus den Beobachtungen Dronkes[2]) den Druck ableiten eines solchen Gemisches derselben Zusammensetzung und bei derselben Temperatur, aber ohne Zusatz von Natriumkarbonat und hierdurch den Einfluss des zugefügten Salzes auf den Dampfdruck untersuchen. Um diese Vergleichung möglich zu machen, habe ich die Ergebnisse Dronkes auf Koordinatenpapier gezeichnet, und zwar so, dass

[1]) Wied. Ann. **14**, 219 (1881).

[2]) Über die Spannkraft der Dämpfe aus Flüssigkeitsgemischen. Inaugural-Dissertation Marburg 1862.

die Konzentrationen der Gemische die Abscissen, die Drucke die Ordinaten bildeten. Für jede Temperatur, bei welcher er Versuche angestellt hatte, bekam ich dann eine Kurve, welche bei der Temperatur die Änderung des Druckes mit der Konzentration des Gemisches angab. Da Dronke bei jeder Temperatur gewöhnlich nur fünf Gemische untersuchte, wurde die Kurve durch diese fünf Punkte gezeichnet. Durch Interpolation konnte nun auch von Gemischen anderer Zusammensetzung bei einer gegebenen Temperatur der Druck abgelesen werden.

Wie die Vergleichung aus den zwei oben besprochenen Zeichnungen zustandekam, wird aus der folgenden Tabelle deutlich werden.

Tabelle 15.

Temp.	$^0/_0$ *A* der alk. Schicht der Quadrupelkurve	P_D Druck dieses Alkohols bei der Temp. nach *Dronke*	P_Q Druck auf der Quadrupelkurve	$^0/_0$ *A* gehörend zu P_α und T nach *Dronke*
36·9	61·4	102	97	50·0
40·0	60·8	119	116	54·0
41·1⁵	60·8	126	125	58·8
42·4	60·8	134	135	63·0
43·3	60·8	138	141	66·7
44·4	60·8	146	150	66·7
45·4	60·8	153	157	66·7
46·9	60·8	166	169	66·7
48·8	60·8	182	185	65·0
50·5			200	65·2
53·0			226	65·4
59·6			308	64·7
64·3			375	63·5
70·0⁵	55·3	472	485	63·0
78·7			686	61·1

In der ersten Spalte findet man einige Temperaturen, bei denen Dronke Bestimmungen ausgeführt hat. In der zweiten Spalte findet man den Alkoholgehalt der alkoholischen Schicht der Quadrupelkurve bei dieser Temperatur, für soweit ich sie bestimmt habe. Dieser Alkoholgehalt ist hier nicht berechnet auf 100 Teile der ganzen Menge der drei Komponenten, sondern auf 100 Teile Wasser und Alkohol; deshalb sind diese Ziffern etwas niedriger als die übereinstimmenden in der Tabelle 2. Zwischen 40·0° und 48·8° scheint der Alkoholgehalt sich nicht in wahrnehmbarer Weise zu ändern.

In der Spalte 3 sind die Drucke angegeben, welche die Gemische der zweiten Spalte bei den Temperaturen der ersten Spalte nach den Bestimmungen Dronkes haben müssen (aus der Zeichnung interpoliert);

in der Spalte 4 die Drucke der Quadrupelkurve, wie ich sie fand bei den Temperaturen der Spalte 1 (interpoliert aus Fig. 13). In der fünften Spalte endlich findet man die Wasseralkohol — Gemische, welche nach Dronke bei der Temperatur der Spalte 1 einen Druck ausüben wie in Spalte 4 angegeben.

Die Drucke der Spalte 4 sind die Drucke der alkoholischen Schicht der Quadrupelkurve, Gemische der zweiten Spalte also, nach Zusatz einer kleinen Menge Natriumkarbonat. Die Drucke der dritten Spalte sind die derselben Gemische bei derselben Temperatur ohne Zusatz von Natriumkarbonat. Wenn man diese beiden Spalten miteinander vergleicht, so sieht man, dass am Anfang der Druck in der Spalte 4 niedriger ist, dass also bei diesen Temperaturen der Dampfdrucke von Wasseralkohol—Gemischen der angegebenen Konzentration durch Zusatz einer kleinen Menge Natriumkarbonat erniedrigt wird.

Aber von 42·4° an sieht man, dass der Dampfdruck eines Gemisches mit 60·8 % *A.* durch Zusatz einer kleinen Menge Natriumkarbonat erhöht wird, und diese Erhöhung hat bei 70·05° für ein Gemisch mit 55·3 % schon einen Betrag von 13 mm erreicht.

Indem also der Dampfdruck einer einheitlichen Flüssigkeit durch Zusatz eines Stoffes, der nicht in den Dampf übergeht, immer erniedrigt wird, erscheint hier bei einem Flüssigkeitsgemische die Möglichkeit, dass der Dampfdruck dadurch erhöht wird.

Schreinemakers hat eine ähnliche Abweichung auch in einem Falle gefunden, wo der dritte Komponent wohl in den Dampf überging, nämlich bei Wasser und Aceton mit Phenol. Der Dampfdruck reinen Wassers wird durch Zusatz von Phenol erhöht; bei Wasser—Acetongemischen von bestimmter Konzentration bewirkt dieser Zusatz eine Erniedrigung des Dampfdruckes.

Ein Beispiel in einem System, das dem hier behandelten ähnlich war, hat Wrewski[1]) gefunden. Dieser hat die Druckänderungen gemessen, welche der Zusatz anorganischer Salze bei einem bestimmten Gemisch von Wasser und Methylalkohol (mit 24·3 % *A*) hervorrief. Er verglich dabei: 1. den Einfluss verschiedener Mengen eines Salzes; 2. den Einfluss äquivalenter Mengen verschiedener Salze. Mit Ausnahme von Jodkalium verursachen alle von ihm geprüften Salze eine Erhöhung des Dampfdruckes.

Da ich das oben genannte Resultat gefunden hatte durch Kombi-

---

[1]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **32**, 593 (1900).

nation meiner eigenen Beobachtungen mit den Dronkeschen, habe ich es auch in direkter Weise zu beweisen gesucht. Es ist klar, dass wenn der Zusatz von Natriumkarbonat bei konstanter Temperatur den Druck eines Wasser-Alkoholgemisches erhöht, dieser Zusatz bei konstantem Druck eine Erniedrigung des Siedepunktes verursachen wird, und dies habe ich zu prüfen gesucht.

Ich kam bald zu der Erfahrung, dass die gewöhnlichen Beckmannschen Siedepunktsapparate in meinem Falle nicht brauchbar waren; es gelang mir nämlich nicht, die Temperatur auf 0·01° konstant zu halten. Hat man wie gewöhnlich eine einheitliche Flüssigkeit, so ist die Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit dieselbe; bei einem Gemische jedoch hat der Dampf und somit auch die zurücklaufende kondensierte Flüssigkeit eine andere Zusammensetzung als die ursprüngliche Flüssigkeit, was eine Inhomogenität und bei kleinen Flüssigkeitsmengen eine Unstetigkeit des Siedepunktes verursacht. Überdies haben bei kleinen Flüssigkeitsmengen Einflüsse von aussen, wie Änderungen der Wärmequelle, Luftströmung u. s. w. einen grossen störenden Einfluss. Ich habe versucht, diese Schwierigkeiten aufzuheben durch die Anwendung eines etwas abgeänderten Apparates und einer grösseren Flüssigkeitsmenge. Die Einrichtung dieses Apparates war die folgende:

In einem grossen Wasserbade (Inhalt $\pm$ 14 Liter) stand eine dreihalsige Woulffsche Flasche. Der eine Hals war mit einem Kühler verbunden, in dem zweiten befand sich ein Rohr, dessen geschlossenes Ende fast den Boden der Flasche erreichte; in diesem Rohre stand das Thermometer in einer Quecksilberschicht. Der dritte Hals war mit einem Kork verschlossen und diente zum Einwerfen des Salzes. In der Flasche befanden sich $\pm$ 400 g des Wasser-Alkoholgemisches und, um das regelmässige Sieden zu befördern, eine grosse Menge eckiger Glasstückchen verschiedener Grösse, Bimssteinstückchen, ausgeglühte Stückchen einer Thonpfeife und ein spiralförmig gewundener Platindraht. Das Wasserbad wurde erwärmt durch einen Wisneggschen Gasbrenner, dessen Flammenhöhe reguliert wurde durch einen im Bade befindlichen Thermoregulator mit Chlorcalciumlösung. Das Bad wurde automatisch gerührt und blieb in dieser Weise längere Zeit auf 0·1° konstant. Der Siedepunkt der Flüssigkeit in der Flasche konnte auf 0·01° konstant gehalten werden. Änderte sich jedoch die Temperatur des Bades, so änderte sich auch die Temperatur, welche das in der Flasche befindliche Thermometer als den Siedepunkt der Flüssigkeit angab. Die Temperatur des Bades war 1 oder 1·5° über der der siedenden Flüssigkeit. Im Anfang jedes Versuches befand sich in der Flasche ein Gemisch aus Wasser und

Alkohol; wenn dieses bei einer konstanten Temperatur siedete, wurde eine gewogene Menge Natriumkarbonat hinzugefügt und die Temperatur abgelesen, nachdem sie konstant geworden war. Dann wurde aufs neue Salz hinzugefügt. Zur Vergleichung wurde auch ein Versuch angestellt mit reinem Wasser. Die Ergebnisse der Bestimmungen findet man in Tabelle 16. Die Salzmenge ist angegeben in Prozenten der Flüssigkeitsmenge. Die Änderung der Temperatur ist angegeben als positiv bei Erhöhung, negativ bei Erniedrigung des Siedepunktes.

Tabelle 16.

0 % *A*		1·2 % *A*	
% *S*	*dT*	% *S*	*dT*
0·65	+ 0·10°	0·80	+ 0·05°
1·62	+ 0·21	1·79	+ 0·13
		2·57	+ 0·16
		3·38	+ 0·20

2·2 % *A*		5·0 % *A*	
0·44	+ 0·01°	0·48	— 0·04°
0·91	+ 0·01	1·31	— 0·07
1·75	+ 0·03	2·15	— 0·14
2·52	+ 0·00		

9·8 % *A*		21·3 % *A*	
0·67	— 0·02°	0·64	— 0·14°
1·33	— 0·12	1·04	— 0·27
2·02	— 0·22	1·72	— 0·46
2·67	— 0·30	2·37	— 0·66
		3·23	— 0·91

35·6 % *A*		45·4 % *A*	
0·52	— 0·14°	0·43	— 0·08°
1·06	— 0·29	0·84	— 0·16
1·62	— 0·45	1·45	— 0·31
		2·09	— 0·42
		2·63	— 0·52

55·0 % *A*		94·4 % *A*	
% *S*	*dT*	% *S*	*dT*
0·16	— 0·03°	0·49	— 0·01⁵
0·60	— 0·15		
1·19	— 0·25		
1·80	— 0·35		

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, wurde bei den meisten Gemischen Erniedrigung des Siedepunktes beobachtet. Wird das Gemisch mehr verdünnt, so scheint bei $\pm$ 2·2 % *A* eine Grenze zu liegen, denn

bei diesem Gemisch fand fast keine Änderung mehr statt; nach einer sehr geringfügigen Erhöhung kehrte der Siedepunkt bei weiterer Zufügung des Salzes nach seiner ursprünglichen Stelle zurück, und erst nach Zusatz sehr grosser Salzmengen habe ich endlich noch eine Erniedrigung beobachten können. Bei dem Gemische mit 1·2 % A beobachtete ich, sowie beim reinen Wasser, eine deutliche Erhöhung des Siedepunktes.

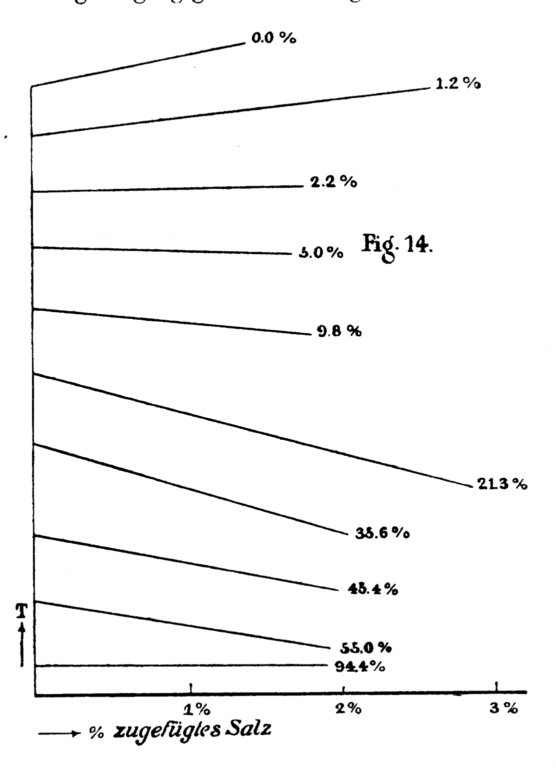


Fig. 14.

Diese Siedepunktsänderungen sind graphisch dargestellt in der Fig. 14. Auf die horizontale Axe sind die zugefügten Salzmengen eingetragen; die Kurven fallen, indem der Siedepunkt durch den Salzzusatz erniedrigt wird, und steigen, indem er erhöht wird. Die Anfangspunkte der Kurven auf der vertikalen Axe sind ganz willkürlich genommen. Bei jeder Kurve ist der Alkoholgehalt des Gemisches angegeben für das sie gilt.

Dass diese Beobachtungen in Übereinstimmung sind mit der thermodynamischen Theorie ergiebt sich aus den theoretischen Erörterungen Schreinemakers in dieser Zeitschrift **38**, 243.

Habe ich bis jetzt nur gesprochen über die Siedepunktsänderung von kleinen Salzmengen in Gemischen von Wasser und Alkohol verursacht, so ist leicht einzusehen, dass man in einigen Fällen durch Zusatz einer grösseren Menge dieses Salzes eine sehr bedeutende Erniedrigung des Siedepunktes verursachen kann. Für den Siedepunkt zweier konjugierten Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit festem Salz bei 760 mm habe ich 81·1° gefunden, und habe ich auch schon die Folgerung bemerkt, dass diese Flüssigkeiten jede für sich auch bei dieser Temperatur sieden müssen. Jede Flüssigkeit für sich kann man herstellen, wenn man einem Gemische aus Wasser und Alkohol einer bestimmten Kon-

zentration eine bestimmte Menge Natriumkarbonat zufügt. Das Gemisch, das man braucht, um die wässerige Schicht herzustellen, wird viel weniger Alkohol enthalten und also ursprünglich bei einer viel höheren Temperatur sieden, als das Gemisch, welches man für die alkoholische Schicht braucht; und doch werden beide Flüssigkeiten, wenn die erwünschte Zusammensetzung erreicht ist, bei derselben Temperatur sieden. Folglich wird der Siedepunkt des wasserreicheren Gemisches einer viel grösseren Erniedrigung unterliegen. Ich kann nicht genau die Konzentration der Gemische angeben, von denen man ausgehen müsste, oder wieviel Salz man daran hinzuzufügen hätte, weil ich die Zusammensetzung der konjugierten Flüssigkeiten beim Siedepunkt nicht untersucht habe. Ich schätze jedoch das Gemisch, benötigt für die Bildung der wässerigen Schicht, annähernd auf $\pm 5\%$ *A*. Dieses Gemisch siedet bei $\pm 95^0$, der Siedepunkt müsste hier also durch den Zusatz von Natriumkarbonat um $\pm 14^0$ fallen. Die Salzmengen, welche man hinzufügen müsste, beträgt $\pm 33\%$ der Flüssigkeitsmenge. Das Gemisch für die alkoholische Schicht schätze ich auf $\pm 50\%$: der Siedepunkt ist $\pm 82^0$, die Erniedrigung also $\pm 1\%$.

Nun kann man sich leicht davon überzeugen, dass man bei Zusatz von Natriumkarbonat zu allen Gemischen, welche zwischen diesen beiden Grenzen liegen, schliesslich immer denselben Siedepunkt erreichen wird.

Man betrachte zu diesem Zwecke die Fig. 10, stelle sich aber vor, dass diese Figur nicht gilt für eine bestimmte Temperatur; sondern dass darin die Flüssigkeiten angegeben sind, welche miteinander oder mit festem Salz im Gleichgewicht sind und dabei unter Atmosphärendruck sieden. Die Temperatur von W_1 ist dann 104^0, weil das der Siedepunkt einer gesättigten Natriumkarbonatlösung ist. Von W_1 bis L_W fällt der Siedepunkt von $104^0 - 81{\cdot}1^0$; L_W und L_A sieden zusammen bei $81{\cdot}1^0$. Von L_A bis a fällt der Siedepunkt bis $\pm 78^0$.

Die Zusammensetzung des Wasser—Alkoholgemisches, von dem man ausgehen muss, um durch Zusatz von anhydrischem Natriumkarbonat L_W zu erhalten, findet man, indem man L_W mit Z verbindet und diese Gerade verlängert, bis sie die Seite WA schneidet. Auf gleiche Weise findet man das Gemisch für L_A. Diese Gemische haben Siedepunkte zwischen 95 und 82^0, wie oben angegeben. Fügt man nun einem willkürlichen Gemische zwischen beiden Grenzen Natriumkarbonat zu, so bleibt die Flüssigkeit anfangs homogen, und der Siedepunkt fällt. Ist der Komplex innerhalb des Segments $L_W a L_A$ gekommen, so hat er sich in zwei Flüssigkeitsschichten getrennt; der Siedepunkt bleibt

fallend. Sobald aber der Komplex die Gerade $L_W L_A$ überschritten hat und in das Dreieck $Z_1 L_W L_A$ gekommen ist, können, bei weiterem Zusatz von Natriumkarbonat die Phasen ihre Zusammensetzung nicht mehr ändern, und der Siedepunkt wird unverändert bleiben, solange der Komplex sich noch im Dreieck befindet.

Von welchem Gemisch zwischen den beiden Grenzen man also ausgeht, man erreicht bei fortwährendem Zusatz von Natriumkarbonat immer den Siedepunkt 81·1° und bleibt darauf längere Zeit stehen.

Dieses Ergebnis habe ich mit zwei verschiedenen Gemischen experimentell geprüft. Ich erhielt:

1. Gemisch mit 9·8°/₀ *A*. Siedepunkt 91·4°. Bei Zusatz von Natriumkarbonat fällt der Siedepunkt allmählich bis 81·9° und bleibt bei weiterem Zusatz darauf stehen (Bar. 769 mm).

2. Gemisch mit 29·5°/₀ *A*. Siedepunkt 84·1°. Bei Zusatz von Natriumkarbonat fällt der Siedepunkt allmählich bis 81·6° und bleibt bei weiterem Zusatz darauf stehen (Bar. 757 mm).

Die gefundene Endtemperatur war also in beiden Fällen einige Zehntelgrade höher als 81·1°; der Unterschied im Barometerstand kann, wie aus der Form der Kurve in Fig. 13 ersichtlich, nur von geringem Einfluss sein.

Ich kann für diese Abweichung nur zwei mögliche Ursachen angeben:

1. Der Unterschied in den Umständen bei diesem Versuch und dem, wobei der Siedepunkt 81·1° bestimmt wurde (Form des Gefässes, Grösse des Wasserbades, eventuelle Inhomogenität der Lösung u. s. w.).

2. Die Wärmeentwickelung, welche in der Flüssigkeit stattfindet, durch die Hydratation des zugefügten anhydrischen Na_2CO_3 zu $Na_2CO_3 . H_2O$. Ich habe bemerkt, dass in den Fällen, wo die Phasen der Quadrupelkurve schon zugegen waren, und wo ein Zusatz von Natriumkarbonat also keine Änderung des Siedepunktes mehr hervorrufen sollte, der Siedepunkt doch ein wenig stieg, was ich nur der genannten Hydratation zuschreiben könnte.

Die theoretische Lösungswärme von $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$[1]).

Von

H. B. Holsboer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Vor zwei Jahren[2]) wurden von Kohnstamm und Cohen im Universitätslaboratorium zu Amsterdam Untersuchungen angestellt, um eine Erklärung zu finden für Unregelmässigkeiten, welche man beim Westonelement unter 15° bemerkt hatte. Dazu wurde die Löslichkeit von $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$ zwischen 0 und 25° bestimmt.

Sie kamen hierbei zu dem Ergebnisse, dass die Löslichkeit von 0—15° regelmässig zunimmt, dass die Kurve jedoch bei 15° einen Knick zeigte. Es lag auf der Hand, anzunehmen, dass bei dieser Temperatur mit dem Salze eine Änderung vorgeht; dilatometrisch wurde diese Auffassung bestätigt. Die chemische Zusammensetzung des Salzes ändert sich hierbei nicht. Der Umsatz ist also in jeder Hinsicht mit demjenigen des Schwefels bei 96° zu vergleichen.

Von 15° ab zeigt die Löslichkeit noch einige Grade fast denselben Wert und steigt danach deutlich. Die Lösungskurve der oberhalb 15° stabilen Modifikation des Salzes $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$ zeigt also bei etwa 15° ein Minimum.

Da nun bis jetzt keine genaue Untersuchung vorliegt, um die Übereinstimmung der Lage eines solchen Minimums mit den Werten der theoretischen Lösungswärmen längs der Löslichkeitskurve zu zeigen, veranlasste mich Herr Prof. Bakhuis Roozeboom zu einer kalorimetrischen Untersuchung über die Lösungswärmen dieses Salzes.

§ 1. Historisches über die theoretische Lösungswärme.

Erst seit 1885 zeigte es sich, dass ein Unterschied gemacht werden muss zwischen der plötzlichen Änderung in Richtung der Löslichkeitskurve, welche zusammenhängt mit einer plötzlichen Änderung im Zustande des festen Stoffes, welcher zur Sättigung dient, und der allmäh-

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. Dezember 1900.

[2]) Wied. Ann. **65**, 344 (1899).

lichen Änderung, welche mit der Temperaturänderung stattfindet, wenn das feste Salz unverändert bleibt.

Was letztere betrifft, lehrt die Thermodynamik, dass ein Zusammenhang besteht zwischen dieser Änderung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung und dem kalorischen Effekte, der die Lösung des fraglichen Salzes begleitet. Stellt man sich einen umkehrbaren Prozess dar, wobei die beiden Systeme festes Salz und gesättigte Lösung gegenseitig ineinander übergeführt werden, und kennt man die dabei auftretende Wärmemenge, dann kann man natürlich die Gesetze der Thermodynamik anwenden.

Mehrere Versuche sind gemacht, um ausgehend von der Gleichung $T\frac{dp}{dT}=\frac{dQ}{dv}$ zu einer Beziehung zwischen der Konzentration der gesättigten Lösung und der Temperatur zu kommen. Gelänge dieses, so wurde man im stande sein, für jeden Stoff eine Löslichkeitskurve zu konstruieren.

Es ist bis jetzt jedoch nicht gelungen, diese Funktion zu finden, und man hat sich mit dem Entwurfe von Differentialgleichungen zufrieden stellen müssen, woraus jedoch in vielen Fällen wichtige Schlüsse gezogen werden konnten.

Zuerst ist die Sache von Le Chatelier[1]) studiert, der zu einer Differentialgleichung kam, welche für wenig lösliche Stoffe gilt. Der Wert dieser Formel ist verhältnismässig gering, weil Le Chatelier bei ihrer Ableitung das Gesetz von Wüllner über die Dampfdruckerniedrigung in Salzlösungen angewandt hat, welches mehr und mehr seine Bedeutung verloren hat.

Sein grosses Verdienst ist jedoch gewesen, dass er zuerst auf die Beziehung hingewiesen hat, welche zwischen dem Zeichen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit besteht.

Kostet das Auflösen von festem Salz Wärme, dann wird die Löslichkeit mit der Temperatur zunehmen; im entgegengesetzten Falle wird sie abnehmen. Dass man hierbei rechnen muss mit der Lösungswärme in die gesättigte Lösung, zeigte sich alsbald[2]). Van't Hoff war bereits zur selben Zeit[3]) zu seinem Gesetze des beweglichen Gleichgewichts gekommen, das dasselbe Prinzip enthält, und fand etwas später[4]) eine andere Differentialgleichung, die gerade so wie die von Le Chatelier

---

[1]) Compt. rend. **100,** 50 (1885). — Equilibres chimiques S. 138.

[2]) Compt. rend. **104,** 682.

[3]) Études dynamique chimique S. 161.

[4]) Archives Neerl. **20,** 53 (1886).

nur für wenig lösliche Stoffe gilt, und welche später von van Laar ionisierten Stoffen[1]) angepasst wurde. Für die Stoffe, für die diese Gleichungen gelten, wurde eine gute Übereinstimmung mit der Praxis gefunden.

Bakhuis Roozeboom, fussend auf der von van der Waals[2]) gefundenen Gleichung für das Gleichgewicht eines festen Stoffes, seiner Lösung und des Dampfes, hat daraus eine Formel[3]) abgeleitet, gültig für alle Konzentrationen. War dieses als ein wichtiger Vorteil zu betrachten, so steht dem gegenüber, dass sie die Kenntnis der Änderung des Dampfdruckes der gesättigten Lösung mit der Konzentration voraussetzt. Roozeboom hat diese Formel bei den gesättigten Lösungen von $CaCl_2 . 6 H_2O$ bestätigt gefunden.

Keine einzige dieser Formeln eignet sich zur Integrierung. Der allgemeine Verlauf der Löslichkeitskurven ist also hieraus nicht zu bestimmen.

Hat man es zu thun mit einem gut löslichen Stoffe, und ist die Änderung der Dampfspannung mit der Konzentration unbekannt, so muss man sich begnügen mit der Anwendung des qualitativen Gesetzes von Le Chatelier.

Hierbei muss man das Zeichen der Wärmetönung kennen, welche die Lösung des festen Salzes in seine gesättigte Lösung begleitet. Diese Lösungswärme ist natürlich nicht direkt bestimmbar und wird darum von Roozeboom die theoretische Lösungswärme genannt.

Er hat gezeigt, dass man sie ableiten kann aus der Kurve, welche den Verlauf der gewöhnlichen Lösungswärme als Funktion von x (die Anzahl Mole Wasser auf 1 Mol Salz) darstellt. Man braucht nur eine Tangente zu ziehen an dem Punkte, dessen Abscisse der Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht. Das Stück durch diese Tangente von der Ordinatenaxe abgeschnitten, stellt die theoretische Lösungswärme des Anhydrits dar. Das Stück, von einer Linie abgeschnitten, welche der Ordinatenaxe parallel gezogen, und deren Abscisse der Anzahl Wassermolekeln des Hydrats gleich ist, stellt die theoretische Lösungswärme des Hydrats dar.

Diese Konstruktion lehrt also das Zeichen und den Wert dieser Grösse kennen.

Van Deventer und van der Stadt[4]) haben danach von mehreren

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 545 (1895); **35**, 11 (1901).

[2]) Verslag Kon. Acad. van Wetensch. 28. Febr. 1885 und Rec. **4**, 135.

[3]) Rec. **8**, 123 (1889).

[4]) Diese Zeitschr. **5**, 555 (1890) und **9**, 53 (1892).

Stoffen die theoretische Lösungswärme durch Berechnung aus der gewöhnlichen Lösungswärme abgeleitet. Sie berechneten dazu aus der Kurve der Lösungswärmen die Lösungswärme einer zunehmenden Anzahl Mole Salz in eine selbe Menge Wasser und gingen dabei bis zu einer Menge Salz, die zur Bildung einer gesättigten Lösung nötig ist. Sie konnten so die Wärme, entwickelt beim Auflösen der letzten Molekeln Salz in die beinahe gesättigte Lösung berechnen. Indem man die Wärme durch die Anzahl Mole Salz teilt, erhält man die theoretische Lösungswärme.

Ihre Versuche haben nur einen annähernden Wert. Wenn man z. B. sieht, dass die theoretische Lösungswärme von KCl bestimmt werden musste aus den folgenden Daten:

Lösungswärme von	1 Mol	KCl	in	200 Molen	H_2O	— 4·44 Kal.[1])
„	„ 8 „	„	„	200 „	„	— 32·56
„	„ 15 „	„	„	200 „	„	— 57·6

wobei die zuletzt erhaltene Lösung als ungefähr gesättigt zu betrachten ist, dann geht hervor, dass das Intervall zwischen den beiden letzten Beobachtungen sehr gross ist. Wenn sie nun aus der Wärme, entwickelt bei der Auflösung der sieben letzten Mole KCl (— 25 Kal.) die theoretische Lösungswärme durch Division mit 7 berechnen, dann kann man den auf diese Weise erhaltenen Wert am allerwenigsten als genau betrachten.

Damit ist natürlich die Methode selbst nicht verurteilt. Wenn eine grosse Anzahl Beobachtungen in der Nähe des Sättigungspunktes zur Verfügung stehen, kann die Methode sogar zu sehr genauen Ergebnissen führen.

Es lässt sich sehr leicht zeigen, dass die Methode von van Deventer nicht anders ist als eine Berechnungsweise des von der Ordinatenaxe (oder einer damit parallelen Axe im Falle eines Hydrats) durch die Roozeboomsche Tangente abgeschnittenen Stückes. Genau wird ihr Resultat nur sein können, wenn die zwei zur Berechnung gewählten Lösungswärmen zu zwei unendlich wenig von der Sättigung verschiedenen Lösungen gehören. Denn nur in diesem Falle fällt eine durch die zwei korrespondierenden Punkte gezogene Gerade mit der Tangente an der Kurve der Lösungswärme zusammen. Bei genauer Kenntnis der Kurve der Lösungswärme wird in solchem Falle sogar die Berechnung genauere Werte liefern als die Konstruktion, welche immer einige Unsicherheit bietet. Letztere hat jedoch den Vorteil der Übersichtlichkeit.

Stackelberg hat später ein anderes Verfahren benutzt[2]). Er be-

[1]) Mit Kal. werden in dieser Abhandlung Grammkalorien verzeichnet.

[2]) Diese Zeitschr. **20**, **159** (1896) und **26**, **533** (1898).

stimmte λ_m, d. i. die Wärme auftretend, wenn Salz gelöst wird in einer sehr grossen Menge Lösung von $m\,^0/_0$. Er findet dieselbe, indem er die Lösungswärme von $m - \varDelta m$ und $m + \varDelta m$ Salz in $100\,H_2O$ bestimmt und den Unterschied durch $2\,\varDelta m$ teilt. Durch Extrapolation der Linie λ_m als Funktion von m bis $m = s$ (wobei s den Gehalt der gesättigten Lösung darstellt) findet er die theoretische Lösungswärme.

Diese Extrapolation ist natürlich immer ein Schritt ins Dunkle und deshalb meistens nicht ohne Bedenken, besonders wenn die Beobachtungen verhältnismässig weit von der Sättigung aufhören. So bestimmt er bei $KClO_3$ λ_m für 0·1, 0·3, 0·5, 0·7 Mole $KClO_3$ auf 100 Mole H_2O, während die gesättigte Lösung 0·91 Mole enthält. Bei KCl bestimmt er λ_m für 0·5, 3·5, 6·25, 6·75, 7·25 Mole KCl auf 100 Mole H_2O, während $s = 8{\cdot}25$. Auch muss noch auf die grösseren Fehler gewiesen werden, welche bei der Bestimmung von λ_m infolge längerer Dauer der Experimente auftreten müssen, wenn die Lösung nahe an die Sättigung kommt. Daher muss die Methode von Stackelberg derjenigen von van Deventer nachstehen.

Die wichtigste Anwendung, welche er davon macht, ist die Bestimmung der theoretischen Lösungswärme von Baryumbutyrat, wofür bei 40° ein Minimum der Löslichkeit gefunden war. Stackelberg findet bei 19° eine theoretische Lösungswärme von 170 Kalorien. Er versucht jetzt auf folgende Weise zu finden, bei welcher Temperatur $\lambda_s = 0$ wird. Er geht aus von der Formel:

$$\frac{d\lambda_s}{dt} = \frac{d\lambda}{dt} + \frac{d\lambda}{dm} \cdot \frac{dm}{dt},$$

worin m den Prozentgehalt der Lösung an Salz darstellt; $\frac{d\lambda}{dt}$ ist nun dem Unterschiede der Molekularwärme der Lösung und des festen Salzes gleich; er schätzt diesen Wert auf $+19$ Kal. Aus seinen eigenen Beobachtungen findet er $\frac{d\lambda}{dm}$ und aus der Löslichkeitslinie $\frac{dm}{dt}$. Durch Berechnung findet er für $\frac{d\lambda_s}{dt} = 19 - 168 \times 0{\cdot}015 = +16{\cdot}5$. In der Gleichung $\lambda_s + \frac{d\lambda_s}{dt} \cdot \varDelta t = 0$ wird jetzt $\varDelta t = \frac{170}{16{\cdot}5} = 10^0$. Bei ungefähr 30° wird also die theoretische Lösungswärme Null, was ziemlich mit der Lage des Minimums der Löslichkeit übereinstimmt.

Wollen wir jetzt untersuchen, ob das Minimum der Löslichkeit bei der oberhalb 15° stabilen Modifikation von $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$ in Übereinstimmung ist mit der Theorie, so müssen wir die theoretische Lösungswärme unterhalb und oberhalb 15° bestimmen.

Das Gesetz Le Chateliers fordert, dass dieselbe unter 15° einen positiven, über 15° einen negativen Wert zeigt, während sie bei 15° Null sein muss.

Ich habe daher die Kurve der Lösungswärmen bei 15° als Funktion der Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol Salz bestimmt und daraus mittels Bestimmungen der spezifischen Wärme des Salzes und der Lösungen die Werte für andere Temperaturen abgeleitet.

Darnach habe ich hieraus nach der Methode von van Deventer die theoretische Lösungswärme berechnet.

§ 2. Bestimmung der spezifischen Wärme der Lösungen.

Zuerst mussten natürlich die spezifischen Wärmen der Lösungen, welche beim Auflösen von festem Kadmiumsulfat und beim Verdünnen seiner Lösungen gebildet werden, bestimmt werden, da die Kenntnis dieser Grössen unentbehrlich ist bei der Berechnung der bei Lösung und Verdünnung auftretenden Wärmemengen. Denn Berthelot hat wohl gefunden, dass oft die molekulare spezifische Wärme einer Lösung derjenigen des Wassers gleichsteht, das sich darin befindet, doch gilt diese Regel nicht für konzentrierte und für sehr verdünnte Lösungen. Bei ersteren ist der wirkliche Wert grösser als der nach dieser Regel berechnete, bei letzteren im Gegenteil kleiner[1]). Eine genaue Bestimmung der spezifischen Wärme von Lösungen von $CdSO_4$ verschiedener Konzentrationen war also notwendig.

In Hinsicht auf den Zweck, den ich mir vorausgesetzt hatte, mussten auch übersättigte Lösungen untersucht werden.

Bei diesem Teile meiner Untersuchung benutzte ich die Methode von Berthelot, ausführlich beschrieben in seinem Traité pratique de calorimetrie chimique S. 86 u. f.

Es seien:

W das Gewicht des Wassers im Kalorimeter,
a der Wasserwert des Thermometers im Kalorimeter, zu bestimmen aus dem Gewichte des Hg und des Glases, bei der Anfertigung des Thermometers benutzt,
b der Wasserwert des Pt-Kalorimeters, Produkt des Gewichtes des Kalorimeters und der spezifischen Wärme des Platins,
$t_2 - t_1$ die Steigung in Temperatur des Wassers des Kalorimeters,
O das Gewicht der Lösung im Pt-Fläschchen,
c der Wasserwert des Pt-Fläschchens,

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 598.



d der Wasserwert des Thermometers im *Pt*-Fläschchen,
$\theta_1 - \theta_2$ die Temperaturerniedrigung der Lösung.

So wird man die spezifische Wärme der Lösung S bestimmen können aus der Gleichung:

$$(W + a + b)(t_2 - t_1) = (O \times S + c + d)(\theta_1 - \theta_2).$$

Es versteht sich, dass die Temperaturen t_1 und t_2 einer Korrektion bedürfen, und dass diese berechnet werden muss aus dem Steigen oder Fallen, welches das Thermometer vor und nach dem Eintauchen des *Pt*-Fläschchens zeigt.

Sowohl bei diesen Bestimmungen als auch bei den folgenden Versuchen wandte ich die Korrektionsmethode von Regnault-Pfaundler an[1]. Die Konzentration der Lösungen war mir bekannt, da ich eine abgewogene Menge Wasser und Salz zusammenfügte[2].

$c + d$ hatte bei den meisten Versuchen einen konstanten Wert 1,26; $a + b = 3{\cdot}2$; nur bei den vier letzten Versuchen der Tabelle war $a + b = 17{\cdot}36$. Dies hat darin die Ursache, dass zuerst ein Platinkalorimeter, später ein kupfernes benutzt wurde.

Anzahl Mole Wasser auf 1 Mol $CdSO_4$ in der Lösung.	W	t_2	t_1	O	θ_1	θ_2	S	Mittelwert von S.
		korrigiert.						
500	361·077	13·926	10·495	44·655	44	16	0·9714	0·972
500	360·217	14·560	11·106	44·655	44·5	16·5	0·9728	
200	363·447	14·399	11·161	44·645	44	16·5	0·9388	0·940
200	362·287	14·461	11·151	44·645	44	16	0·9413	
150	365·58	12·847	9·500	44·745	43	14	0·9226	0·925
150	364·567	12·682	9·137	44·745	45	14·5	0·9274	
100	360·737	12·867	9·524	44·765	44	14·5	0·8931	0·893
100	367·9	12·903	9·729	44·07	44	15	0·893	
50	357·297	12·917	10·104	44·65	42	15	0·8124	0·813
50	360·067	13·122	10·175	44·65	43·5	15	0·8131	
25	357·572	12·558	10·215	43·235	42	15	0·695	0·696
25	356·367	12·903	10·287	43·235	45	15	0·6971	
20	364·092	11·969	9·546	43·94	43·5	14	0·6576	0·656
20	362·467	12·122	9·618	43·94	44·5	14	0·6537	
17	364·367	13·134	10·438	49·73	45	15	0·6391	0·638
17	363·28	13·281	10·562	49·73	44·5	14·5	0·6369	
14·9	478·66	16·326	14·694	67·64	45	26	0·615	0·615
14·9	477·35	16·300	14·676	67·64	44·5	25·5	0·614	
14·4	471·82	15·812	14·327	58	45	25·5	0·610	0·610
14·4	470·76	16·242	14·676	58	46·5	25·5	0·609	

[1] Berthelot, Traité pratique de calorimétrie chimique 41.

[2] Auch bei den Lösungen, die später angewandt wurden zur Bestimmung der Verdünnungswärmen, wurde auf dieselbe Weise die Konzentration bestimmt.



Die Erfahrung lehrte mich, dass die Empfindlichkeit der Methode sich verringerte, je nachdem die Konzentration grösser wurde. Es scheint, dass die mehr konzentrierten Lösungen eine geringere Leitung der Wärme besitzen, als die mehr verdünnten. Indem ich bei der Untersuchung der verdünnteren Lösungen das *Pt*-Fläschchen nur zwei Minuten in das Kalorimeter einzutauchen brauchte, um den Unterschied zwischen der Temperatur der Lösung, welche sich im Fläschchen befindet, und der des Wassers im Kalorimeter bis auf weniger als einen Grad zu reduzieren, dauerte dies bei den mehr konzentrierten Lösungen $3-3^1/_2$ Minuten.

Ich habe deshalb, besonders bei konzentrierten Lösungen, die Temperatur des Wassers im Mantel des Kalorimeters so reguliert, dass während des Eintauchens des Fläschchens der Auswechsel von Wärme mit der Umgebung so gering wie möglich war, damit die Korrektion, welche t_2 erleiden muss, einen so kleinen als möglichen Wert bekam.

Unten in der Tabelle findet man die Versuche mit übersättigten Lösungen angegeben, welche bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 $CdSO_4$ weniger als 15·17 H_2O [1]) enthalten. Man erhält sie leicht, indem man gesättigte Lösungen verdampft, sei es spontan, sei es über H_2SO_4.

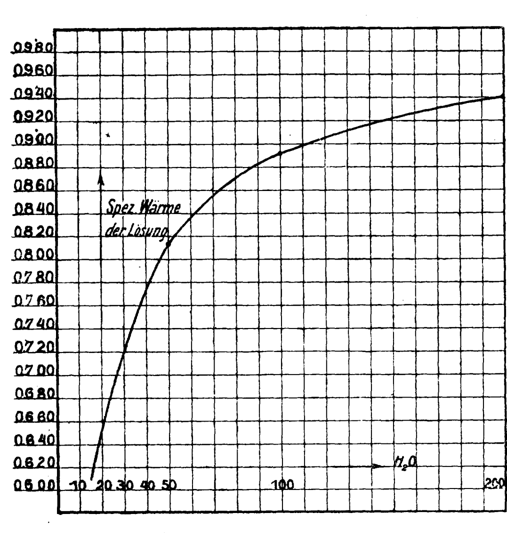


Fig. 1.

Die Bestimmungen der spezifischen Wärmen übersättigter Lösungen verursachte zuerst Schwierigkeiten, weil das Salz während des Eintauchens in das Kalorimeter auskrystallisierte, wahrscheinlich infolge der plötzlichen Abkühlung. Später, als ich das Wasser des Kalorimeters wärmer nahm, gelang der Versuch, und blieb die Lösung übersättigt, wovon ich mich am Ende des Versuchs überzeugte.

Aus der Tabelle oder besser noch aus der hier beigefügten graphischen Darstellung (Fig. 1) erhellt, dass die spezifische Wärme als

[1]) Berechnet aus den Löslichkeitsbestimmungen von Kohnstamm und Cohen, Wied. Ann. **65**, 382.

Funktion von x einen kontinuierlichen Verlauf hat. Allmählich sinkend bei den kleinen Konzentrationen, bekommt die Linie bei den grösseren Konzentrationen einen sehr steilen Stand. In der Nähe der Sättigung ändert sich also die spezifische Wärme sehr stark mit der Konzentration.

Was die Gültigkeit der Regel von Berthelot anlangt, so kann man sagen, dass sie nur für geringere Konzentrationen als $CdSO_4 . 50 H_2O$ anwendbar ist. Die Abweichung zwischen dem berechneten und beobachteten Wert der spezifischen Wärme wird grösser, je nachdem die Konzentration zunimmt. So giebt die Berechnung für eine Lösung $CdSO_4 . 14{\cdot}4 H_2O$ 0·555, während die Beobachtung 0·610 giebt.

§ 3. Bestimmung der spezifischen Wärme des festen Salzes $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$.

Durch direkte Beobachtung wünschte ich die Linie der Lösungswärmen bei 15° zu bestimmen, und daraus durch Berechnung die Linien der Lösungswärmen bei höherer und niedrigerer Temperatur abzuleiten. Für diese Berechnung ist also auch die Kenntnis der spezifischen Wärme des festen Salzes $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ nötig. Die Methode, der ich folgte, kommt im Prinzip mit der Methode von Regnault[1]) überein, weicht davon jedoch in Einzelheiten ab. Ich verfuhr folgender Weise.

Ein sehr dünnes, zerbrechliches, cylinderförmiges Fläschchen wurde mit einer abgewogenen Menge des Salzes gefüllt, das zuvor sehr fein pulverisiert war. Nach Abschmelzung wurde das Fläschchen an einen sehr dünnen Kupferdraht in einen doppelten cylinderförmigen, gläsernen Mantel aufgehängt. Die beiden Mäntel waren miteinander durch einen Kautschukring verbunden. Der innere wurde oben mit einem Wattepfropfen verschlossen. Auf diese Weise war also das Salz durch zwei abgeschlossene Lufträume geschützt.

Den doppelten Mantel mit Inhalt stellte ich so tief wie möglich in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch einen Thermostat konstant gehalten wurde. Ausserdem gab ein Thermometer, das im innersten Mantel neben dem Fläschchen mit Salz steckte, die Temperatur an.

Nachdem das Salz einen ganzen Tag im Wasserbade bei konstanter Temperatur gestanden hatte, und ich also annehmen durfte, dass die Temperatur aller Salzteilchen daran gleich geworden war, wurde der Mantel mit Inhalt neben das Kalorimeter gebracht, das mit Terpentin gefüllt

---

[1]) Regnault, Recherches sur la chaleur spécifique des corps: Ann. Chim. Phys. **73**, 26 (1840).



war. Es zeigte sich, dass die Temperatur im innersten Mantel durchaus fest blieb. Jetzt wurde der Wattepfropfen entfernt, und liess ich das Fläschchen in das Terpentin hinab und zerbrach das Glas mittels eines Rührers. Zuvor hatte ich die Temperatur des Terpentins von Minute zu Minute abgelesen. Die Salzmenge wurde tüchtig durch die Flüssigkeit gerührt, und nach etwa $1\frac{1}{2}$ Minute war die Maximaltemperatur erreicht. Von diesem Augenblicke ab fing die Temperatur an zu sinken, und wurde das Fallen pro Minute bestimmt.

Indem ich das Thermometer, das zuerst im Mantel gewesen war, auch in das Terpentin tauchte, erfuhr ich die Endtemperatur des festen Salzes.

Hiermit war der Versuch beendigt, aber zur Berechnung der spezifischen Wärme fehlte noch die spezifische Wärme des Terpentins.

Wiewohl diese Grösse von mehreren Untersuchern bestimmt worden ist, war es doch erwünscht, selbst an dem von mir benutzten Terpentin nochmals die spezifische Wärme zu bestimmen.

Ich wandte also hierzu nochmals die Methode von Berthelot an und brachte das *Pt*-Fläschchen, gefüllt mit Wasser und erhitzt bis zu einer bestimmten Temperatur, in das Kalorimeter, gefüllt mit Terpentin. Rührend liess ich das Fläschchen eingetaucht im Terpentin, bis der Unterschied zwischen der Temperatur des Terpentins und der des Wassers weniger als einen Grad betrug; darauf zog ich es heraus und las die Thermometer ab.

Stellt jetzt:

T das Gewicht des Terpentins dar,
$a + b$ den Wasserwert von Kalorimeter und Thermometer,
$t_2 - t_1$ das Steigen der Temperatur des Terpentins,
W das Gewicht des Wassers im *Pt*-Fläschchen,
$c + d$ den Wasserwert des *Pt*-Fläschchens und Thermometers,
$\theta_2 - \theta_1$ die Temperaturerniedrigung des Wassers im *Pt*-Fläschchen, so kann die spezifische Wärme des Terpentins s_t gefunden werden aus der Gleichung:

$$(Ts_t + a + b)\,(t_2 - t_1) = (W + c + d)\,(\theta_1 - \theta_2).$$

Das Ergebnis von zwei Versuchen ist folgendes:

T	$a+b$	t_2 korrigiert	t_1	W	$c+d$	θ_1	θ_2	t berechnet	t Mittelwert
427·2	17·3	16·657	14·557	62·58	1·26	32·5	26	0·433	0·433
425·28	17·3	16·704	14·597	62·58	1·26	32·5	26	0·433	

Dieser Wert stimmt überein mit dem von anderen Untersuchern gefundenen.



Jetzt waren die erforderlichen Grössen gesammelt zur Berechnung der spezifischen Wärme von festem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$.

Der Versuch lehrte mich:

Ts_t den Wasserwert des Terpentins,
$a + b + r$ den Wasserwert von Kalorimeter, Thermometer und Rührer,
$t_2 - t_1$ Temperatursteigerung des Terpentins,
Z Gewicht des festen Salzes,
Gs_g Wasserwert des Glases,
$\theta_1 - \theta_2$ Temperaturerniedrigung des festen Salzes.

Die folgende Gleichung zeigt den Wert von s_x, die spezifische Wärme des festen Salzes, an:

$$(Ts_t + a + b + r)(t_2 - t_1) = (Zs_x + Gs_g)(\theta_1 - \theta_2).$$

Zwei Versuche gaben:

T	$a+b+r$	t_2 korrigiert	t_1 korrigiert	Z	Gs_g	θ_2	θ_3	S_2 berechn.	Mittelwert
412·85	20·2	17·633	15·539	73·8	1·35	48·5	25·1	0·233	0·2225
396·1	20·2	18·064	15·841	74·85	1·67	48·5	25·2	0·222	

Später werde ich noch Gelegenheit finden, diesen Wert zu bestätigen.

§ 4. Bestimmung der Lösungswärmen von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in wachsenden Mengen Wasser bei 15° und Berechnung dieser Grössen bei 5° und 25°.

Um die Linie der Lösungswärmen als Funktion der Anzahl Moleküle Wasser zu finden, schlug ich den gewöhnlichen Weg ein, d. h. ich bestimmte nur eine Lösungswärme und fand die Lösungswärmen für andere Konzentrationen, indem ich Verdünnungswärmen mass.

Die Bestimmung der Lösungswärme geschah auf die übliche Weise, indem ich eine dünne Kugel mit feinpulverisierten $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ füllte. Die Kugel liess ich eine ganze Nacht im Wasser des Kalorimeters. Die Temperatur des Wassers wurde beim Anfang des Versuches von Minute zu Minute abgelesen. In einem bestimmten Augenblicke zerschlug ich die Kugel, und das Salz wurde so schnell als möglich im Wasser gelöst. Die Temperaturerhöhung wurde abgelesen und der Gang des Thermometers nach dem Versuche noch einige Minuten beobachtet.

Es war zur Erlangung eines grossen kalorischen Effektes erwünscht, die Wassermenge nicht zu gross zu nehmen. Andererseits zeigte sich mir, dass, wenn die Wassermenge gering ist, das Auflösen zu lange dauert, so dass die Korrektion, die mit der Endtemperatur vorgenommen werden muss, einen zu grossen Wert bekommt.

Ich wählte schliesslich das Verhältnis $1\,CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$ und ungefähr $400\,H_2O$, welche übrigens auch von Thomsen bei seiner Bestimmung der Lösungswärme von $CdSO_4$ gewählt worden war[1]).

In der unten stehenden Tabelle stellt dar:

O Gewicht der Lösung = Summe Salz + Wasser,
S spezifische Wärme der Lösung,
$a + b + r$ Wasserwert von Kalorimeter, Thermometer und Rührer,
$g \times s_g$ Wasserwert des Glases,
Δt Temperaturerhöhung,
Z Gewicht des Salzes.

Für die Lösungswärme einer Molekel $CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$ zu einer Lösung $CdSO_4 . 404\,H_2O$ finden wir also:

$$(Os + a + b + r + gs_g)\,\Delta t \times \frac{254{\cdot}1}{Z},$$

wobei 254·1 das Molekulargewicht von $CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$ darstellt.

Z	O	S	$a+b+r$	gs_g	Δt	Lösungswärme zu 404 Aq
21·2	621·2	0·970	14·57	0·266	0·342	2530
21·2	621·2	0·970	16·35	0·456	0·341	2531

Diese Bestimmungen sind bei 15° ausgeführt, rechnet man den Wert um auf 18°, mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärmen des festen Salzes und der Lösung, so findet man 2666 Kalorien. Die Übereinstimmung mit dem von Thomsen gefundenen Wert (2660 Kal.) kann als Beweis für die Genauigkeit der Bestimmung der spezifischen Wärme des festen Salzes angemerkt werden.

Es mussten jetzt noch die Wärmemengen gemessen werden, die auftraten, wenn Lösungen von bestimmter Konzentration mit einer gewissen Wassermenge verdünnt werden.

Dergleiche Verdünnungswärmen sind wiederholt bestimmt, meistens von Thomsen[1]). Es ist zu bedauern, dass dieser Forscher, bis auf einige Ausnahmen (wie bei einigen Säuren und Basen), sich ausschliesslich mit den verdünnten Lösungen beschäftigte. Wenn seine Untersuchungen sich auch auf konzentrierte Lösungen erstreckt hätten, würden sie sehr an Wichtigkeit gewonnen haben[2]).

Für meinen Zweck war es überaus nötig, den Verlauf der Linie der Lösungswärmen in der Nähe des Sättigungspunktes kennen zu lernen. Hieraus ergiebt sich die Notwendigkeit, um auch von übersättigten Lösungen ausgehend, die Verdünnungswärme zu bestimmen.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 201.
[2]) Siehe Bakhuis Roozeboom, Arch. Neerl. (2) **6**, 430 (1901).

Bei diesen Versuchen folgte ich der Methode von Thomsen. Ich brachte in das Platinkalorimeter die starke Lösung und bestimmte hiervon von Minute zu Minute die Temperatur. Neben dem Kalorimeter befand sich eine Flasche mit Watte umkleidet und mit Wasser gefüllt. Auch hierhinein stellte ich ein Thermometer derselben Empfindlichkeit als das, welches sich in der Lösung des Kalorimeters befand. Die Temperatur des Wasser wurde auch von Minute zu Minute beobachtet. In einem bestimmten Augenblicke fasste ich die Flasche mit einer hölzernen Zange und goss das Wasser in das Kalorimeter aus. Das Steigen des Thermometers wurde beobachtet.

Die folgenden Grössen wurden bestimmt:

t_1 die Anfangstemperatur der starken Lösung,
t_2 die Endtemperatur,
t_3 die Anfangstemperatur des Wassers,
o das Gewicht der starken Lösung im Kalorimeter,
w Gewicht des Wassers, der Lösung zugefügt,
S spezifische Wärme der Schlusslösung,
$a+b$ Wasserwert von Kalorimeter und Thermometer,
z Gewicht des Salzes $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$, das zur Anfertigung der Lösung gedient hat.

Man findet jetzt die Verdünnungswärme nach Thomsen folgenderweise:

$$[(t_2-t_1)\{(o+w)S+a+b\}-(t_3-t_1)w]\times\frac{254\cdot1}{z}.$$

Die Ergebnisse meiner Beobachtungen findet man in der untenstehenden Tabelle. Hierin stellt n die Anzahl Molekeln Wasser auf 1 Molekel $CdSO_4$ in der ursprünglichen Lösung dar, m die Anzahl Wassermolekeln, zur Verdünnung zugefügt, $n+m$ also die Anzahl Molekeln Wasser auf 1 Molekel $CdSO_4$ in der verdünnten Lösung.

n	m	$n+m$	Cal.
13·6	2	15·6	388
15·6	5	20·6	375
20·6	10	30·6	285
30·6	20	50·6	200
50·6	49·4	100	170
100	100	200	130
200	200	400	112
400	100	500	38

Hiermit sind wir im stande, die Lösungswärmen von $CdSO_4.{}^8/_3H_2O$ in wachsenden Wassermengen zu berechnen, da wir die Lösungswärmen kennen, wenn die Schlusslösung die Zusammensetzung $CdSO_4.404H_2O$ hat. Man braucht von diesem Wert nur die Verdünnungswärme ab-

zuziehen, die frei wird, wenn man eine bestimmte Lösung $CdSO_4.xH_2O$ zu $CdSO_4.404\,H_2O$ verdünnt, um unmittelbar die Wärme zu bekommen, welche bei Lösung von $CdSO_4.{}^8/_3\,H_2O$ zu einer Lösung $CdSO_4.x\,H_2O$ frei wird.

Die Tabelle[1]) enthält die Lösungswärmen, wenn die Schlusslösung die Zusammensetzung $CdSO_4.xH_2O$ hat.

x	Entwickelte Wärme bei 15°
13·6	870 Cal.
15·6	1258
20·6	1633
30·6	1918
50·6	2118
100	2288
200	2418
400	2530
500	2568

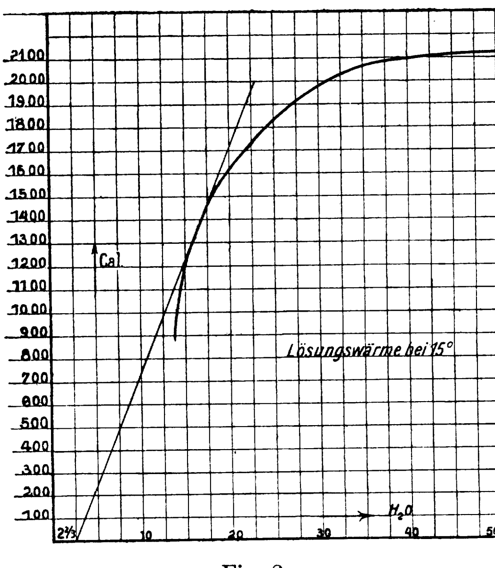


Fig. 2.

Diese Werte sind in der Fig. 2 dargestellt. Hieraus sehen wir zuerst, dass die Lösungswärme im ganzen untersuchten Gebiete positiv ist, und zweitens, dass auch die Verdünnungswärme immer einen positiven Wert hat, m. a. W., dass die Kurve, soweit sie untersucht ist, fortwährend steigt. Ob dies bei weiter fortgesetzter Verdünnung so bleiben wird, ist eine offene Frage, die durch das Experiment schwierig beantwortet werden kann. Denn je nachdem die Konzentration der Anfangsflüssigkeit geringer wird, wird die Temperaturveränderung bei Verdünnung geringer. Wir können also nicht entscheiden, ob die Kurve fortwährend steigen wird, um sich schliesslich einer Grenze zu nähern, oder dass ein Maximum erreicht wird, und von dort ab die Kurve fällt.

[1]) Die Lösungs- und Verdünnungswärmen sind, insofern sie nicht genau bei 15° ausgeführt sind, auf diese Temperatur umgerechnet.

Weiter sehen wir, dass die Kurve, schwach steigend bei den gegeringen Konzentrationen (grossem x), einen sehr steilen Verlauf bei grösseren Konzentrationen anweist, so dass die Verdünnungswärmen, die in der Nähe der gesättigten Lösung auftreten, einen sehr grossen Wert haben.

Die bisher erwähnten Lösungs- und Verdünnungswärmen sind alle bei 15° bestimmt oder darauf umgerechnet. Ich wollte auch noch den Verlauf der Lösungswärme als Funktion von x bei 5 und 25° kennen. Diese sind mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärme der Lösungen und des festen Salzes durch Berechnung aus den Werten für 15° abzuleiten.

Um die Beziehung zwischen den Lösungswärmen bei zwei Temperaturen t_1 und t_2 zu finden, führen wir den folgenden Kreisprozess[1] aus. Bei der Temperatur t_1 bringe man 1 Mol Salz und x Mole Wasser zusammen und löse auf; es entwickelt sich eine Wärmemenge O_{t_1}. Man erwärme die gebildete Lösung bis t_2, hierzu sind nötig $S(t_2 - t_1)$ Kal., wenn S die Wärmekapazität einer Lösungsmenge darstellt, die 1 Mol Salz enthält. Man lasse danach 1 Mol Salz aus der Lösung sich abscheiden bei t_2°. Dies erfordert O_{t_2} Kalorien. Darauf kühle man Salz + Wasser bis t_1° ab, wobei frei werden $(s_z + s_w)$, $(t_2 - t_1)$ Kalorien. s_z und s_w stellen die Wärmekapazität von 1 Mol festem Salz, resp. x Mole H_2O dar. Jetzt muss:

$$O_{t_1} + (s_z + s_w)(t_2 - t_1) = O_{t_2} + S(t_2 - t_1),$$

oder:

$$O_{t_2} = O_{t_1} + (s_z + s_w - S)(t_2 - t_1).$$

Für jeden Grad Temperaturerhöhung muss also die Lösungswärme vermehrt werden mit dem Unterschiede zwischen Wärmekapazität von festem Salz + Wasser und derjenigen der gebildeten Lösung. So verfahrend, kommt man zu folgenden Lösungswärmen bei 5 und 25°. Zum Vergleich habe ich auch die bei 15° bekommenen Werte dabei erwähnt.

x	5°	15°	25°
13·6	1061	870	679
15·6	1405	1258	1111
20·6	1657	1633	1609
30·6	1835	1918	2001
50·6	2013	2118	2223
100	2118	2288	2458
200	2194	2418	2642
400	2075	2530	2985

[1]) Nernst, Theoretische Chemie S. 466.

Aus diesen Ziffern, näher erläutert durch die graphischen Darstellungen (Fig. 3, 4 und 5), geht hervor, dass der Einfluss einer Temperaturänderung auf die Lösungswärmen bei konzentrierten Lösungen und bei verdünnten Lösungen entgegengesetzt ist. Indem Temperaturerhöhung bei verdünnten Lösungen die Wärmetönung erhöht, finden wir bei konzentrierten Lösungen im Gegenteil eine verminderte Lösungswärme. Bei ersteren ist die Wärmekapazität der Lösung kleiner als die Summe derjenigen des festen Salzes und des Wassers, bei letzteren ist das Entgegengesetzte der Fall.

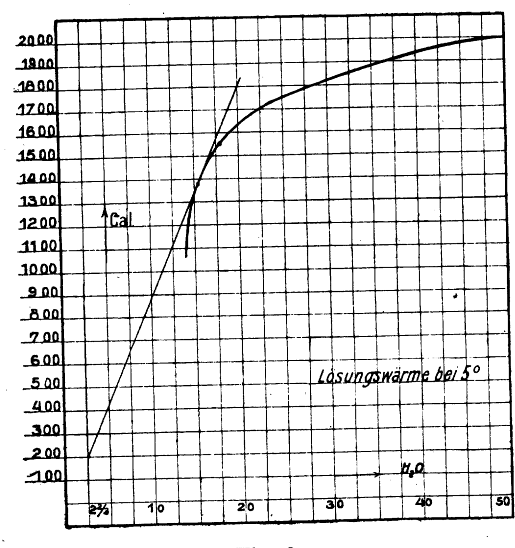


Fig. 3.

Bei einer bestimmten Konzentration (etwas über 20·6 Mole H_2O) werden beide Grössen einander gleich; Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur wird also bei dieser Konzentration ohne Einfluss auf die Lösungswärme sein. Die Lösungswärmekurven aller Temperaturen schneiden sich also im Punkte, der dieser Konzentration entspricht (s. Fig. 5).

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, dass dies der Fall ist bei der Lösung, welche $CdSO_4 . 22{\cdot}5\, H_2O$ enthält.

Wiewohl diese Erscheinung nie zuvor bemerkt wurde, steht es fest, dass sie bei mehreren Salzen vorkommt. Übersieht man die Werte für die spezifische Wärme anderer Salzlösungen so findet man in den meisten Fällen, dass sie kleiner sind als die aus den Bestandteilen berechneten Werte. Meistens hat man sich jedoch auf Untersuchung verdünnter Lösungen beschränkt.

Es ist daher ganz gut möglich, dass man bei mehr konzentrierten Lösungen oft zu einem umgekehrten Ergebnisse kommen wird. Das wird bewiesen durch den Befund bei Lösungen von Natriumsulfat, Natriumnitrat[1]) und Natriumacetat[2]). Hier ist nämlich bei hoher Kon-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1, 595.

[2]) Monnet, Étude calorimétrique complète d'un sel 82.

zentration die Kapazität der Lösung grösser als die des Salzes + Wasser. Bei diesen Salzen werden also, wie bei $CdSO_4$, gewiss die Lösungswärmelinien sich in einem Punkte schneiden.

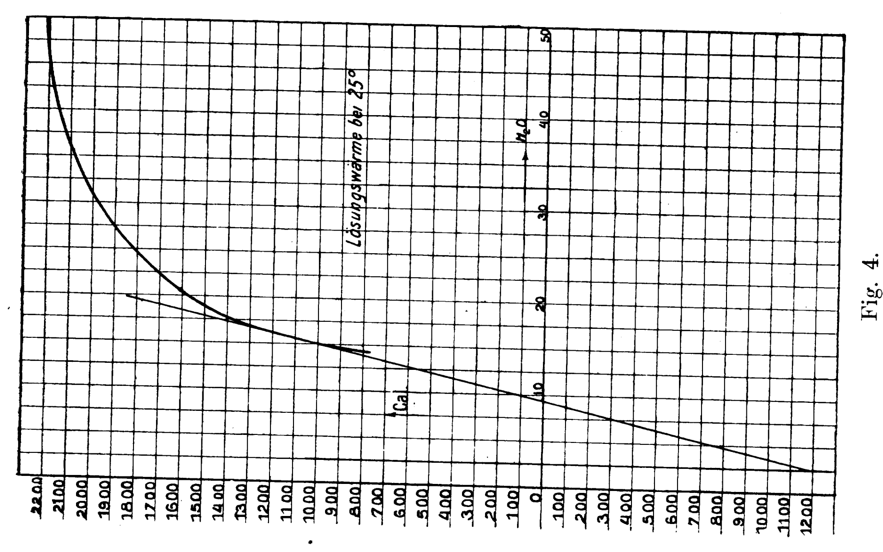


Fig. 4.

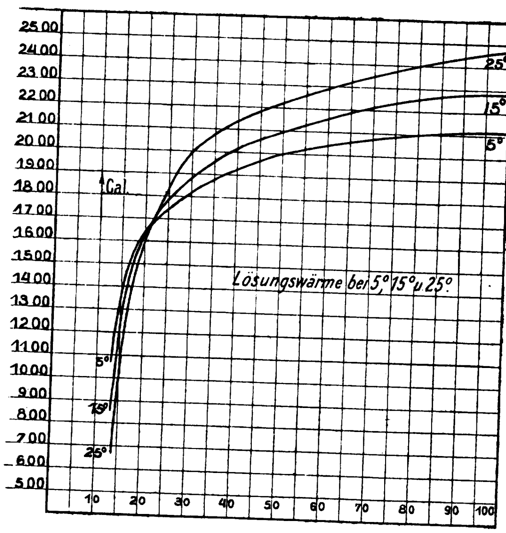


Fig. 5.

Schliesslich will ich noch hinweisen auf eine Besonderheit, welche aus obengenannter Tabelle noch hervorgeht. Indem nämlich die Kurven bei 15 und 25° im ganzen untersuchten Gebiete fortwährend steigen, zeigt sich bei 5° bei grösserer Verdünnung ein Sinken. Das Maximum liegt bei ungefähr 250 H_2O.

§ 5. Bestimmung der theoretischen Lösungswärme und Beziehung zum Minimum der Löslichkeit von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei 15°.

Im vorhergehenden sind die Daten gesammelt zur Berechnung der theoretischen Lösungswärme bei 5, 15 und 25°.

Zur Bestimmung des Zeichens derselben können wir zuerst die Konstruktion Bakhuis Roozeboom[1]) anwenden. Dazu haben wir zu bestimmen, welches Stück durch die Tangente, gezogen an der Lösungswärmekurve an dem Punkte, der der Zusammensetzung der gesättigen Lösung entspricht, von einer der Ordinatenaxe parallelen Linie abgeschnitten wird, deren x-Wert dem des Hydrats gleich ist.

Um jetzt die theoretische Lösungswärme bei 5, 15 und 25° zu bestimmen, müssen wir zuerst die Konzentration der gesättigten Lösungen bei diesen Temperaturen kennen. Kohnstamm und Cohen[2]) finden, dass die gesättige Lösung von $CdSO_4$ bei 15° enthält 76·11 g $CdSO_4$ auf 100 g H_2O oder: 15·17 Mole H_2O auf 1 Mol Anhydrit; bei 25° 76·79 g $CdSO_4$ auf 100 g H_2O oder 15·03 Mole H_2O auf 1 Mol Anhydrit.

Da bei 15° ein Übergang des Salzes in eine andere Modifikation auftritt, und Verzögerungserscheinungen hierbei nicht wahrgenommen sind, konnten sie bei 5° die Löslichkeit der gewöhnlichen Modifikation nicht bestimmen. Wir können jedoch annehmen, dass die Löslichkeit bei 5° nicht viel abweicht von derjenigen bei 25°, da etwa bei 15° ein Minimum vorkommt.

Führen wir die Konstruktion Roozebooms aus, so finden wir, dass die theoretische Lösungswärme bei 15° ungefähr Null ist (Fig. 2), bei 25° einen negativen Wert erreicht (Fig. 4), bei 5° einen positiven Wert (Fig. 3).

Um jetzt die Berechnung nach der Methode van Deventer[3]) auszuführen, habe ich aus der Kurve der Lösungswärmen (auf grossem Massstabe gezeichnet) die Werte der Lösungswärmen für zwei Konzentrationen abgeleitet, von denen die erstere ebensoviel grösser war als die Konzentration der gesättigten Lösung als die zweite kleiner war als dieselbe, während ich das Intervall sehr klein nahm.

So interpolierte ich für 25°:

Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$	zu	$CdSO_4 . 15{\cdot}2\, H_2O$	1044 Kal.
„ „	„	$CdSO_4 . 14{\cdot}86\, H_2O$	984 „

Hieraus folgt, dass die Auflösung von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in 12·53 Mole H_2O begleitet ist von einer Wärmeentwickelung von 1044, diejenige in 12·2 Mole H_2O von 984 Kal.

[1]) Siehe S. 693. [2]) loc. cit. S. 352. [3]) Siehe S. 694.



In $12·2 \times 12·53$ Mole H_2O lösen sich also 12·2 Mole $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ auf unter Entwickelung von $12·2 \times 1044 = 12737$ Cal.; in derselben Wassermenge werden bei Auflösung von 12·53 Mole $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ $12·53 \times 984 = 12330$ Kal. entwickelt. Die Auflösung von 0·33 Mole $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in eine ungefähr gesättigte Lösung giebt — 407 Kal. Die theoretische Lösungswärme pro Mol. $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ beträgt also bei 25°:

$$- \frac{407}{0·33} = - 1221 \text{ Kal.}$$

Zur Berechnung dieser Grösse bei 15° benutzen wir die folgenden Daten:

Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ zu $CdSO_4 . 15·35\ H_2O$ 1234 Kal.
Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ zu $CdSO_4 . 15\ H_2O$ 1200 Kal.

Also:

Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in $12·68\ H_2O$ 1234 Kal.
Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in $12·33\ H_2O$ 1200 Kal.

Hieraus erfolgt:

Lösungswärme 12·33 ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) in $12·33 \times 12·68\ H_2O$: $12·33 \times 1234 = 15215$ Kal.
Lösungswärme 12·68 ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) in $12·33 \times 12·68\ H_2O$: $12·68 \times 1200 = 15216$ Kal.

Theoretische Lösungswärme pro Mol bei 15°: $\frac{1}{0·35} = + 3$ Kal.

Schliesslich bei 5° benutzen wir die folgenden Daten:

Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ zu $CdSO_4 . 15·2\ H_2O$ 1364 Kal.
Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ zu $CdSO_4 . 14·86\ H_2O$ 1333 Kal.

Oder:

Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in $12·53\ H_2O$ 1364 Kal.
Lösungswärme $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in $12·19\ H_2O$ 1333 Kal.

Also:

Lösungswärme 12·19 ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) in $12·19 \times 12·53\ H_2O$: $12·19 \times 1364 = 16627$ Kal.
Lösungswärme 12·53 ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) in $12·19 \times 12·53\ H_2O$: $12·53 \times 1333 = 16702$ Kal.

Theoretische Lösungswärme pro Mol bei 5°: $\frac{75}{0·34} = + 219$ Kal.

Schliesslich habe ich noch, da der Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme offenbar gross ist, auch für die Zwischentemperaturen 10 und 20° die Berechnung der gewöhnlichen und theoretischen Lösungswärmen ausgeführt. Die von mir bei 5, 10, 15, 20 und 25° gefundenen Werte habe ich in untenstehender Tabelle vereinigt[1]).

Gewöhnliche Lösungswärmen.

x	5°	10°	15°	20°	25°
13·6	1061	966	870	775	679
15·6	1405	1332	1258	1185	1111
20·6	1657	1645	1633	1621	1609

[1]) Hierbei ist die Konzentration der gesättigten Lösung bei 10° gleich dem mittleren von der bei 5° und 15° genommen.

x	5°	10°	15°	20°	25°
30·6	1835	1876	1918	1959	2001
50·6	2013	2065	2118	2170	2223
100	2118	2203	2288	2373	2458
200	2194	2306	2418	2530	2642
400	2075	2303	2530	2758	2985
Theoretische Lösungswärme.					
	+ 219	+ 165	+ 3	— 620	— 1221

Man sieht also, dass der Nullwert der theoretischen Lösungswärme fast genau bei 15° liegt und also sehr genau mit der Lage des Minimums der Löslichkeit übereinstimmt. Es ist also gelungen, beim Kadmiumsulfat eine viel bessere Übereinstimmung zu bekommen als Stackelberg mit seiner Methode beim Baryumbutyrat hatte bekommen können.

Resultate.

1. Es wurden bestimmt:

a. die spezifischen Wärmen der Lösungen von Kadmiumsulfat mit einem Wassergehalt von 14—500 Molen H_2O;

b. die spezifische Wärme des festen Hydrats $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$;

c. die Lösungswärme von diesem Hydrat zu 404 Mol H_2O bei 15°;

d. die Verdünnungswärmen von Lösungen mit 13·6—400 Molen H_2O ebenfalls bei 15°.

2. Hieraus sind die Lösungswärmen bei 5—25° abgeleitet für $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$ zu Lösungen mit 13·6—400 Molen H_2O und hieraus durch die Konstruktion nach Bakhuis Roozeboom oder die Berechnung nach van Deventer die theoretische Lösungswärme in der gesättigten Lösung. Letztere ergiebt sich bei niedrigen Temperaturen positiv, abnehmend bis Null bei etwa 15° und nachher zunehmend negativ.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem bei 15° gefundenen Minimum der Löslichkeit des $CdSO_4.{}^8/_3 H_2O$.

3. Die Methoden nach Roozeboom und van Deventer verdienen den Vorzug über diejenige Stackelbergs.

Amsterdam, Dezember 1901.

Referate.

59. Etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Sigeln zu Grunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen von Paul Diergart (Journ. f. prakt. Chemie **61**, 497—531. 1900). Der Inhalt der Abhandlung entzieht sich der Berichterstattung mit Bezug auf die die einzelnen Elemente betreffenden Ergebnisse. Dagegen soll betont werden, dass die Erklärungen der Benennungen der meisten Elemente vom Standpunkt der wissenschaftlichen Etymologie kritisch betrachtet, und dass manche von den geläufigen als unbegründet verworfen werden. Die Namen der Elemente sind nach folgenden Gesichtspunkten gewählt worden: 1. nach der Eigenschaft im Elementarzustand (physikalisch, physiologisch, chemisch) oder im Verbindungszustand (physiologisch, physikalisch). 2. nach der Art und Weise ihrer Entdeckung, 3. nach Stoffen, in denen sie vorkommen, 4. nach dem Orte des Vorkommens, 5. nach mytischen und sagenhaften Personen, 6. sinnbildlich, 7. nach Forschern. Von diesen Gesichtspunkten lassen sich nur die Benennungen: Zinn, Silber und Sulfur nicht unterordnen. *W. Böttger.*

---

60. Über die Verbindungen der Uransäure mit schwefliger Säure von Volkmar Kohlschütter (Lieb. Ann. **311**, 1—24. 1900). Die Besprechung der Abhandlung an dieser Stelle erfolgt weniger mit Rücksicht auf die darin niedergelegten Versuchsergebnisse, als vielmehr wegen der Kritik, die an der Interpretation Dittrichs (**29**, 449) seiner Messungen an Uranylsalzen geübt wird. Der Verf. hält diese Deutung, welche auf der Annahme der Existenz des zweiwertigen Kations $UO_2^{\cdot\cdot}$ beruht, für unzutreffend und erachtet die Nichtexistenz dieses Ions aus chemischen Beobachtungen für erwiesen. Der Ref. kann auf Grund des hier Mitgeteilten diese Ansicht nicht teilen und verweist zur Vermeidung einer missverständlichen Auffassung der Verhältnisse auf die Darstellung in Ostwalds Grundlinien, S. 741. *W. Böttger.*

---

61. Zur Kenntnis des β-Aminocrotonsäureesters von Robert Behrend, Ferdinand C. Meyer und Yngve Buchholz (Lieb. Ann. **314**, 200—230. 1900). Die früheren (**32**, 646) Angaben über die Erstarrungspunkte der beiden Formen sind dahin zu ergänzen, dass der der metastabilen Form bei 20·30—20·10°, der der stabilen bei 32·94—32·72° liegt. Das chemische Verhalten gegen Phenylisocyanat und Phenylsenföl ist übereinstimmend, und damit ist die Richtigkeit der Auffassung, dass es sich um Polymorphie handelt, bewiesen. An Phenylmethyluracil und dem entsprechenden Thiophenylmethyluracil glauben die Verff. Isomorphiebeziehungen festgestellt zu haben. *W. Böttger.*

---

62. Über Sauerstoffaktivierung von W. Manchot (Lieb. Ann. **314**, 177—199. 1900). Der Verf. teilt über Versuche mit, die die Oxydation solcher Stoffe durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung betreffen, deren Oxydationsprodukte weder durch das gleichzeitig entstehende Wasserstoffperoxyd, noch durch Permanganat, welches zur Bestimmung des gebildeten Wasserstoffperoxyds benutzt wurde, rasch weiter oxydiert werden. So liess sich für Oxanthranol der Nachweis erbringen, dass die Menge des gebildeten Superoxyds zu der Gesamtmenge des verbrauchten Sauerstoffs sich wie 1 : 2 verhält. Diese Beziehung ist exakter erfüllt, wenn an Stelle von Natronlauge Barytwasser angewendet wird, weil auf diese Weise der durch Wechselwirkung der Peroxyde mit dem gebildeten Anthrachinon entstehende Verlust an Superoxyd verkleinert wird. Schliesslich ergab der Vergleich des aus Peroxyd und Permanganat entwickelten Sauerstoffvolums mit dem ursprünglich absorbierten eine bis auf die Versuchsfehler stimmende Annäherung, die nur bei übertrieben langer Dauer der Versuche abnimmt. Die Bildung von Ozon konnte nicht festgestellt werden, ebensowenig ein Einfluss der Belichtung. An Dihydrophenanthrenchinon, Hydrochryso-, Hydroretenchinon, Hydrazotriazol und Hydrazomethyltriazol konnten dieselben Verhältnisse bestätigt werden. Hinsichtlich der Frage über die primäre, resp. sekundäre (durch Zerfall eines intermediär durch Addition von Sauerstoff durch das Reduktionsmittel gebildeten Superoxyds) Bildung von. Wasserstoffsuperoxyd neigt der Verf. zur letzteren Annahme. Besondere Schwierigkeit biete allerdings der Versuch, Konstitutionsformeln für die mutmasslichen Superoxyde aufzustellen.

Der Ref. gestattet sich, zu bemerken, dass diese Schwierigkeit in der Entwickelung der Valenzlehre und der Ansichten über die Konstitution ihre Begründung hat. Die diesbezüglichen Theorien sind der Ausdruck der Kenntnisse über die Eigenschaften stabiler Verbindungen. Da die Existenz der verschiedenen Stoffe an entsprechende äussere Bedingungen, welche die Stabilität bestimmen, geknüpft ist, ist mit der Erweiterung der Kenntnisse der Stabilitätsverhältnisse daher auch eine Umgestaltung der Valenzlehre und der auf dieser begründeten Konstitutionsschemata zu erwarten. *W. Böttger.*

---

63. Über Konstitution der Hämatinsäuren von William Küster (Lieb. Ann. **315**, 174—218. 1901). Gelegentlich der Prüfung dieser Frage wurden die Affinitätskonstanten folgender Stoffe bestimmt. Das durch Oxydation erhaltene Imid der dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_9NO_4$, ergab K bei 25° zu 0·00366, das aus diesem durch Erhitzen mit Ammoniak entstehende Anhydrid $C_8H_8O_5$ K bei 25° = 0·0229. *W. Böttger.*

---

64. Über das Schwefeltrioxyd von Rudolf Schenck (Lieb. Ann. **316**, 1—17. 1901). Die Untersuchung betrifft die schon vielfach erörterte Frage nach den Beziehungen der beiden festen Modifikationen des Schwefeltrioxyds — der asbestartigen und prismatischen, unter Zimmertemperatur schmelzenden — und nach dem Einfluss fremder Stoffe auf ihre Bildung. Nach den bisher bekannten Thatsachen lässt sich jedenfalls sagen, dass der Übergang des flüssigen, resp. des prismatischen Trioxyds in das asbestartige kein Hydratationsvorgang ist. Der Verf. hat zur weiteren Erklärung der Beziehungen folgende Eigenschaften des flüssigen SO_3 untersucht. Die Änderung der Dichte s (bezogen auf die des Wassers

bei 4°) mit der Temperatur (t) ergiebt sich aus folgender Tabelle. β ist der Ausdehnungskoëffizient:

t	s	β
11°	1·944	
		0·0023
35·3	1·849	
		0·0030
60·4	1·718	
		0·0031
78·3	1·626	
		0·0028
80·3	1·617	
		0·0028
100	1·529	

Die kritische Temperatur liegt bei 216°. Der Temperaturkoëffizient k der molekularen Oberflächenspannung ist

t		k
im Gebiet 17·5°	bis 35·3°	1·35
35·3	60·4	1·62
60·4	78·3	1·86
78·3	100	2·30

Diese Verhältnisse führen zu der Annahme, dass die flüssige Phase des Trioxyds einfaches und polymeres Trioxyd enthält. Das Verhältnis der beiden Formen im Gleichgewicht ist mit der Temperatur veränderlich, wie sich aus den hohen Temperaturkoëffizienten und besonders auch aus der Beobachtung ergiebt, dass bei tieferen Temperaturen (35°) „thermische Nachwirkungen“ eintreten.

Mit Bezug auf die festen Phasen vermutet der Verf, dass die asbestartige polymerisiertes Trioxyd ist, da die Bildung desselben ebenso wie die Polymerisation der flüssigen Phase durch Spuren von Schwefelsäure beschleunigt wird. Oberhalb 25—27° findet die Bildung dieser Form aus der Flüssigkeit nicht mehr statt, weil die Konzentration der polymerisierten Form in der flüssigen Phase sehr klein ist. Die durchsichtige, prismatische Form ist jedenfalls nicht polymerisiertes Trioxyd.

Die Berechnung der kritischen Temperatur aus der molekularen Oberflächenenergie und ihrem Temperaturkoëffizienten führte auf den mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Wert: 214·6. *W. Böttger.*

---

65. Einfluss von Methyl auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine von Eugen Bamberger und Adolf Rising (Lieb. Ann. **316**, 257—292. 1901). Die Versuche betreffen die Umsetzung von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol, die in alkoholischer Lösung nach dem Schema:

$$C_6H_5NH(OH) + C_6H_5NO = C_6H_5N_2O.C_6H_5 + H_2O$$

verläuft. Die Versuchstemperatur betrug 15·2 — 15·3°. Der Betrag der Umsetzung wurde nach verschiedenen Intervallen durch Bestimmung der durch das unveränderte Arylhydroxylamin bewirkten Reduktion Fehlingscher Lösung beurteilt. Nach diesen orientierenden Versuchen reagieren die nicht methylierten und metamethylierten Verbindungen fast gleich schnell, die paramethylierten erheblich langsamer und noch langsamer die orthomethylierten.

Die Thatsache, dass paraständige Methylgruppen denselben geschwindigkeitshemmenden Einfluss haben, steht den bisherigen Erfahrungen entgegen, konnte aber für die Bildung von Azohydroxamiden bestätigt werden. *W. Böttger.*

---

66. Über die Oxydation des Indigweisses durch Sauerstoffgas von W. Manchot und J. Herzog (Lieb. Ann. **316,** 318—330. 1901). Von den Ergebnissen dieser Arbeit ist zunächst der Nachweis zu nennen, dass bei der Oxydation von Indigweiss durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Barytwasser auf 1 Mol Sauerstoff 1 Mol Wasserstoffperoxyd entsteht. Diese Thatsache entzieht sich jedoch der Beobachtung, wenn an Stelle von Barytwasser Alkalilauge oder Ammoniak verwendet wird. Alsdann treten erhebliche Verluste an Wasserstoffperoxyd (bis rund 40 %) infolge der Oxydation des Indigweisses durch Peroxyd ein, was von Schönbein in Abrede gestellt worden war. Alkalisch reagierende Salz- (Borax-) lösungen zeigen dieselbe Erscheinung, wenn auch der geringeren Konzentration an Hydroxylion entsprechend, erheblich abgeschwächt.

Die Verff. haben ferner beobachtet, dass die Absorption von Sauerstoff durch Indigweiss mehrmals rascher erfolgt, wenn mit alkalischen Lösungen geschüttelt wurde, als wenn Wasser zur Verwendung kam, und sie halten diese Wirkung des Hydroxylions für eine katalytische. Nach Ansicht des Ref. findet diese Beobachtung vom Standpunkte der Erfahrung (Calvert **38,** 513), dass Wasserstoffperoxyd Wasserstoffion bildet, das durch Alkali neutralisiert wird, ihre (wenigstens qualitative) Erklärung. Durch die Neutralisation wird die Bedingung für weiteren Fortschritt der Reaktion und damit für ein rascheres Tempo gegeben. Noch wirksamer in dieser Beziehung müsste sich Barytwasser im Vergleich zu einer gleich konzentrierten Lösung von Natriumhydroxyd erweisen, weil im ersten Falle die Konzentration des Peroxydions auf kleinem Betrage erhalten wird.

Die Erfahrungen der Verff. sind auch für die analytische Bestimmung von Indigweiss von Interesse. *W. Böttger.*

---

67. Die Autoxydation des Hydrazobenzols von W. Manchot und J. Herzog (Lieb. Ann. **316,** 331—332. 1901). Während Hydrazobenzol in wässeriger oder neutraler alkoholischer Lösung sehr langsam oxydiert wird, erfolgt der Vorgang erheblich rascher, wenn eine alkoholische Lösung von Natrium zum Schütteln benutzt wird. Auf 1 Mol Sauerstoff entsteht 1 Mol Wasserstoffperoxyd, dessen Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist und ausfällt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher. Bei den Versuchen ist die Absorption von Sauerstoff durch alkoholisches Kali berücksichtigt. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Les carbures d'hydrogène 1851—1901. Recherches expérimentales par M. Berthelot. Drei Bde., Paris, Gauthier-Villars 1901.

Der berühmte Gelehrte, dessen fünfzigjähriges Lehrjubiläum vor kurzer Zeit in Paris mit besonderem Glanze gefeiert worden ist, hat in den vorliegenden drei stattlichen Bänden die Gesamtheit seiner Arbeiten über die Synthese und die pyrogenen Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe zusammengestellt und sie, wo nötig, mit zusätzlichen Anmerkungen versehen. Die Vorrede, die er seinem Werke vorausgeschickt hat, ist in vielen Hinsichten ein so bemerkenswertes Dokument, dass sie der Hauptsache nach wiedergegeben werden soll.

„Das Werk, welches ich heute der Öffentlichkeit vorlege, enthält die Zusammenstellung der Experimente und Untersuchungen, welche ich über die Kohlen-

wasserstoffe und insbesondere über ihre Synthese aus den Elementen (welche die Unterlage für alle anderen Synthesen in der organischen Chemie ist) ausgeführt habe. Die Bildung des Acetylens, des Äthylens, des Methans und des Benzols, dieser vier Grundkohlenwasserstoffe, ferner die der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, die allgemeinen Methoden, um die Kohlenwasserstoffe und die anderen organischen Verbindungen mit Wasserstoff zu verbinden u. s. w., haben nicht aufgehört, mich seit einem halben Jahrhundert zu beschäftigen: meine ersten Arbeiten hierüber stammen aus dem Jahre 1851, meine letzten aus dem Jahre 1901.

„Ich habe sie alle in den Laboratorien des College de France ausgeführt, wo ich als Präparator während zehn Jahren (1851—1859) begonnen habe und seit 1864 lehrend thätig gewesen bin. Diese Arbeiten sind in mehreren Hunderten von Abhandlungen, Noten und Notizen zerstreut, die sich in verschiedenen Zeitschriften, wie den Comptes rendus de l'Académie des sciences, dem Bulletin de la Société chimique de Paris, dem Bulletin de la Société philomatique und besonders in den Annales de Physique et de Chimie befinden. In dieser Mannigfaltigkeit von Publikationen ist es fast unmöglich, die Gesamtheit meiner Untersuchungen wiederzufinden oder darin die methodische Verkettung der leitenden Gedanken zu erkennen. Dies hat mich veranlasst, sie als ein geordnetes Ganzes zusammenzustellen.

„Ich beeile mich hinzuzufügen, dass ich nicht die Absicht habe, ein eigentliches Lehrbuch zu schreiben, welches die Gesamtheit der chemischen Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffe umfasst. Dies wäre zwar ein sehr verdienstliches Werk, aber eine ungeheuere Arbeit; namentlich wenn man sich nicht darauf beschränken will, die Jahresberichte und die Berichte der chemischen Gesellschaften der verschiedenen Länder zu reproduzieren, sondern sich die Aufgabe stellt, die Originalarbeiten aller Forscher zu lesen und auszuziehen. Denn diese finden sich nur zu oft zerstückelt und verstümmelt in diesen Berichten wie in den Lehrbüchern wieder, die deren Resultate wiedergeben sollen. Die Kompilatoren, welche diese Lehrbücher und Referate schreiben, unterlassen gewöhnlich, die neuen Theorien und befruchtenden, grundlegenden Ideen der Verfasser anzugeben, und begnügen sich mit der trockenen Wiedergabe der Thatsachen im Sinne desjenigen, der diese Berichte schreibt, wobei sie sich oft auf einen systematischen oder tendenziösen Standpunkt stellen. So gehen viele allgemeine Methoden und sogar viele interessante Thatsachen verloren, wenn sie die Aufmerksamkeit der Verfasser solcher Auszüge nicht auf sich gezogen haben.

„Was ich vorhabe, ist eine bescheidenere Aufgabe: es ist nur der Wiederabdruck meiner fruheren Abhandlungen in eben der Gestalt, wie ich sie veröffentlicht habe, abgesehen von der Berichtigung einiger ungenauen oder überflüssigen Einzelheiten.

„Ich habe hierbei gewöhnlich den Text der vollständigen Abhandlungen in den Annales de Chimie gewählt. Wenn sie auch oft bis zu einem Jahre nach der ersten Ankündigung meiner Resultate veröffentlicht wurden, so habe ich sie als Grundlage des vorliegenden Werkes wegen ihrer vollkommeneren Redaktion vorgezogen.

„Wenn ich eine erhebliche Änderung oder Zufügung für nötig gehalten habe, was nur selten und ausnahmsweise eingetreten ist, so habe ich Sorge getragen, den Absatz durch ein (*) zu kennzeichnen, um diesem Werke den originalen Charakter der Dokumente zu wahren, welche in der Geschichte der Wissenschaften Marksteine gebildet haben.

„Es sei mir gestattet, hinzuzufügen, dass die Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, die in diesem Buche sich wiedergegeben findet, nur einen Teil meiner wissenschaftlichen Arbeit in der Chemie darstellt. Um von dieser eine vollständigere Vorstellung zu geben, ist an meine Arbeiten über die Synthese der natürlichen Fette, die Entdeckung der mehratomigen Alkohole, des Glycerins und der Zuckerarten und ihrer Verbindungen zu erinnern. Diese Arbeiten sind durch die systematische Anwendung der direkten, bei konstanten Temperaturen unter Benutzung der Zeit ausgeführten Reaktionen gekennzeichnet, sowie durch die Anwendung der vor der Lampe zugeschmolzenen Gefässe.

„Auch erinnere ich an meine Darlegung der Methoden der fortschreitenden Synthese in der organischen Chemie, welche die Prinzipien und das Beispiel für den neuen Gang der Klassifikation gegeben hat, der seit 1860 in den dieser Wissenschaft gewidmeten Lehrbüchern angenommen worden ist.

„Auch erwähne ich meine Studien über die Explosivstoffe und deren Theorie, über die Fixation des Stickstoffs durch dunkle elektrische Entladungen und durch die Mikroben der Ackererde, und im allgemeinen über die Pflanzen- und Agrikulturchemie; meine Untersuchungen über die Zuckerarten, die Überschwefelsäure, die Isomerie der einfachen Stoffe (Kohlenstoff, Schwefel, Silber u. s. w.); schliesslich die Arbeiten allgemeiner Art über die chemische Mechanik, über die Gleichgewichte bei der Esterbildung, wo die meisten auf diese Gleichgewichte bezüglichen Hauptfragen zum erstenmal gestellt worden sind, zuletzt meine ausgedehnten experimentellen und theoretischen Arbeiten in der Thermochemie.

„Nur andeuten kann ich hier meine Abhandlungen über den Ursprung und die Geschichte der Chemie im Altertum und im Mittelalter und meine Versuche, die Chemie auf archäologische Fragen anzuwenden. Es giebt wenige Anwendungen der Chemie auf andere Wissenschaften, denen ich fremd geblieben bin.

„Im allgemeinen habe ich bereits in früheren besonderen Veröffentlichungen Sorge getragen, meine Untersuchungen in den verschiedenen Gebieten der chemischen Wissenschaft zu sammeln. Zu dem Zwecke der Vervollständigung dieses Ganzen habe ich es nützlich gefunden, die Materialien des vorliegenden Werkes zusammenzustellen.“ *W. O.*

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie von G. Siebert. Drei Teile von 101, 144 und 110 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis geb. M. 1.25, 1.75 und 1.25.

Dieses für den Schulunterricht bestimmte kleine Lehrbuch enthält einen bemerkenswerten Versuch, quantitative Bestimmungen in den elementaren Unterricht zu verweben. Dem Berichterstatter scheint dieser an sich zweckmässige Gedanke allerdings etwas zu früh im Lehrgang eingeführt zu sein. Man braucht ja nur die geschichtliche Entwickelung der Chemie zu Rate zu ziehen, um sich zu überzeugen, dass eine recht eingehende Kenntnis chemischer Erscheinungen möglich ist, ohne dass quantitative Betrachtungen erforderlich werden. So sollte auch der Schüler auf der Unterstufe vor allen Dingen qualitativ mit den Haupterscheinungen von Oxydation und Reduktion, von chemischer Umwandlung und Wiederherstellung bekannt gemacht werden, bevor er an die messende Betrachtung dieser Dinge geführt wird. Wahrscheinlich hat das Bedürfnis des Verfassers (nicht des Schülers) nach einer möglichst baldigen Einführung der Atomhypothese ihn zu der von ihm gewählten Anordnung veranlasst.

Von den drei vorliegenden Bändchen behandelt der erste eine einleitende Übersicht der chemischen Vorgänge, der zweite die anorganische und der dritte die organische Chemie. Die Anordnung und Darstellung ist meist recht zweckmässig, nur hat der Verf. sein Buch leider durch Benutzung der ungeeigneten „didaktischen" Atomgewichte verunstaltet. Ein weiterer pädagogischer Fehler ist die Einführung der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Gasdichten, da diese zu unbequemen und überflüssigen Auseinandersetzungen wegen des Unterschieds dieser Werte von den doppelt so grossen Molekulargewichten führen. Dies ist ein weiteres Beispiel für die pädagogischen Nachteile der Wasserstoffanbetung.

W. O.

The experimental study of gases, an account on the experimental methods involved in the determination of the properties of gases and of the more important researches connected with the subject by Morris W. Travers. With an introductory preface by W. Ramsay. XIII + 323 S. London, Macmillan & Co. 1901.

In diesem Buche hat der Verfasser, der der wissenschaftlichen Welt als der thätige Mitarbeiter Ramsays bei seinen klassischen Untersuchungen bekannt ist, eine überaus dankenswerte Zusammenstellung der Methoden gegeben, welche im Laboratorium des University College für die Arbeiten mit Gasen ausgearbeitet worden sind. Er hat hiermit einen dringenden Wunsch aller derer erfüllt, welche von den erwähnten Arbeiten, sei es durch den Augenschein, sei es aus der Litteratur, Kenntnis genommen haben. Wer einmal hat zuschauen dürfen, mit welcher Leichtigkeit und Sicherheit solche Kostbarkeiten, wie Helium, Neon und Xenon unter den Händen Ramsays und seiner Mitarbeiter gehandhabt werden, der hat alsbald die Überzeugung gewonnen, dass es sich hier um eine recht erhebliche Bereicherung unserer physikochemischen Technik handelt, und hat den Wunsch gefühlt, diese der Allgemeinheit in bequemer Form zugänglich gemacht zu sehen. Nun ist dieser Wunsch in einer Weise erfüllt, die allen Ansprüchen genügt.

Die Einteilung des Buches ist: Die fundamentalen Gasgesetze. Quecksilberpumpen. Handhaben, Sammeln und Aufbewahren der Gase. Herstellung reiner Gase. Ableseinstrumente, Volummessung. Kalibrieren und Ähnliches. Gasanalyse. Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Die Gase der Heliumgruppe. Beziehungen zwischen Volum, Druck und Temperatur über ein begrenztes Druckgebiet. Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volum über weite Gebiete von Temperatur und Druck. Verflüssigung der Gase. Handhabung flüssiger Gase. Dampfdruck und kritische Konstanten. Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten. Spezifische Wärmen. Effusion, Transpiration und Diffusion. Lichtbrechung. Spektralanalyse. Verfahren zur Erhaltung konstanter Temperaturen.

Hiermit wird der Leser genug erfahren haben, um selbst einzusehen, dass er sich das Buch anzuschaffen hat. *W. O.*

Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten von A. Partheil. Anorganischer Teil, 1. Abteilung, Nichtmetalle. 278 S. Bonn, C. Georgi 1901. Preis M. 5.—.

Dem Berichterstatter ist das vorliegende Lehrbuch eine grosse und angenehme Überraschung gewesen, denn es bricht vollständig mit dem veralteten Schema, dem noch die meisten heute ausgegebenen Lehrbücher unserer Wissenschaft anhängen, und stellt sich von vornherein auf den Standpunkt der heutigen

Wissenschaft. Dass der Verfasser in einem für Nichtchemiker bestimmten Werke diesen Schritt gewagt hat, giebt besonders viel zu denken. Konnte bereits vor einiger Zeit darauf hingewiesen werden, dass in den Kreisen der Schullehrer die neuere Chemie warme Anhänger und praktische Vertreter gefunden hat und täglich mehr findet, so liegt hier wieder der Fall vor, dass die ausserhalb der „reinen", d. h. organischen Chemie stehenden Forscher und Lehrer den Fortschritten der Wissenschaft sich weit zugänglicher zeigen, als die zunächst hierzu Berufenen. Wer die Verhandlungen der letzten Naturforscherversammlung in Hamburg mitgemacht hat, wird die gleichen Erfahrungen mit nach Hause genommen haben: einerseits wurde in der allgemeinen Sitzung über die Anwendung der Ionenbegriffe in den verschiedensten Gebieten gehandelt und diskutiert, andererseits wurde in den Sitzungen der chemischen Sektion die Strukturtheorie als ein „rocher de bronce stabiliert".

Die Vertreter der physikalischen Chemie haben keinen Grund, sich über diese Erscheinungen besondere Sorgen zu machen; sind sie doch die normalen Begleitvorgänge jedes wissenschaftlichen Fortschrittes von einiger Erheblichkeit. Denn wenn wir beim Jahresschlusse die Summe unserer äusseren Fortschritte ziehen, so erweist sich der Betrag zwar einmal höher, einmal geringer, er hat aber immer einen positiven Wert, und von Rückschritten ist nie und nirgend die Rede. So mögen auch jene Dinge und die in der chemischen Tagespresse sich bethätigenden Anstrengungen auf sich beruhen bleiben; der Fortschritt der Wissenschaft und ihrer Lehre wird nicht durch Meinungsäusserungen, sondern durch „Beobachtung und Reflexion" bestimmt.

Was nun das vorliegende Buch anlangt, so zeigt es eine bemerkenswerte Selbständigkeit des Verfassers in der Auffassung und Darstellung des chemischen Thatbestandes. Nicht nur die veraltete Form, sondern auch ein allzu enger Anschluss an vorhandene neue Werke wird glücklich und erfolgreich vermieden. Nach dem Erscheinen des zweiten Teils wird auf das Ganze zurückzukommen sein.

W. O.

Lehrbuch der praktischen Photographie von A. Miethe. 2. Auflage. 445 S. Halle a./S., Knapp. Preis geb. M.10.—.

Die erste Auflage dieses praktischen und schön ausgestatteten Buches ist seiner Zeit als zweckgemäss und gut geschrieben angezeigt worden. Die vorliegende zweite Auflage schliesst sich der ersten eng an. Der Berichterstatter hat nichts von Belang zu erinnern; nur S. 231 sind im vierten Abschnitte offenbar die Worte „bei der Standentwickelung" vergessen worden, da der Satz sonst keinen Sinn giebt.

W. O.

Experimentelle entomologische Studien vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus von P. Bachmetjew. Erster Band, Temperaturverhältnisse bei Insekten. X + 160 S. Mit einem Vorworte von A. Weismann. Leipzig, W. Engelmann 1901. Preis M.4.—.

Die in dem vorliegenden Bande zusammengefassten Untersuchungen des Verfassers, die früher zu einem grossen Teile zerstreut erschienen sind, behandeln wesentlich thermoelektrische Temperaturmessungen an Insekten unter verschiedenen Umständen. Während der erste Teil Messungen über den Einfluss verschiedener Einflüsse auf die Eigentemperatur der Tiere bringt, enthält der zweite

grössere ausgedehnte Untersuchungen über die Überkaltungserscheinungen, welche sich bei der Abkühlung lebender Insekten geltend machen. Insbesondere wird der vom Verf. sogenannte kritische Punkt untersucht, d. h. die Temperatur, auf welche sich die Flüssigkeiten des Organismus überkalten lassen, bis die freiwillige Erstarrung eintritt, und es wird ein sehr ausgedehntes Material hierüber beigebracht.

Während in der von A. Weismann herrührenden Einführung dem Verf. vom Standpunkte des Biologen aus hohes Lob gespendet wird, kann der Berichterstatter vom Standpunkte des Physikochemikers nicht ganz einstimmen. Die Frage der niedersten Überkaltungstemperatur, bez. nach der metastabilen Grenze ist eine sehr schwierige, wie aus eigener Erfahrung und der einiger eben an der Arbeit befindlicher Mitarbeiter gesagt werden kann. Doch hat es sich bereits herausgestellt, dass sich hier bestimmte Ergebnisse erzielen lassen, wenn man die Bedingungen so einfach und rein wählt, als nur irgend möglich ist. Gleichzeitig hat sich die Mannigfaltigkeit der möglichen Beeinflussungen dieser Vorgänge auf das deutlichste erwiesen. Es erscheint daher ziemlich hoffnungslos, diese schwierige und feine Erscheinung zunächst an der überaus verwickelten und unübersichtlichen Form zu studieren, welche der lebende Organismus darbietet, bevor die einfachsten Fälle hinreichend ins Klare gestellt sind. Dies macht sich auch in dem Inhalte des Buches geltend, das zwar sehr mannigfaltige Beobachtungen, aber kaum allgemeine Ergebnisse erkennen lässt.

Dies sei indessen nur zur Wahrung des Standpunktes gesagt, den der Berichterstatter fachgemäss einzunehmen hat; dass durch die originelle und mit ersichtlicher Liebe und Sorgfalt durchgeführte Arbeit (der der Verfasser im Zusammenhange mit diesen Forschungen auch bereits Untersuchungen einfacherer Überkaltungserscheinungen angeschlossen hat) die Entomologie eine dankenswerte Anregung erfahren hat, und dass damit das Buch seine wissenschaftliche Existenzberechtigung erwiesen hat, steht nach dem oben Angegebenen ausser Zweifel.

W. O.

Christian Friedrich Schönbein 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts von G. W. A. Kahlbaum und E. Schaer. Zweiter Teil mit E. Thon. XII + 331 S. Leipzig, J. A. Barth 1901. Preis M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.30.

Nach etwas längerer Zeit, als die Verfasser es gewünscht hätten, liegt der zweite Teil der Schönbeinbiographie vor, deren erster bereits (**32,** 425) angezeigt worden ist. Er enthält nach zwei Vorbemerkungen folgende Abschnitte:

Kahlbaum: Ozon, Berührungswirkungen, Antozon. — Kahlbaum: Schiessbaumwolle und Kollodium. — Thon: Nitrifikation. — Schaer: Anorganische und organische Ozonide und Antozonide. — Schaer: Die langsamen Oxydationen anorganischer und organischer Substanzen unter den Erscheinungen der Sauerstoffpolarisation. — Schaer: Die Einwirkung von Fermenten und von Blutbestandteilen auf neutralen Sauerstoff und auf Wasserstoffsuperoxyd. Oxydationsfermente; Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds; Ozonübertragung. — Kahlbaum: Nachklänge und Schlussakkord.

Über den allgemeinen Charakter des Unternehmens und die Bedeutung Schönbeins ist bereits im ersten Berichte einiges gesagt worden. Die Durchsicht dieses zweiten Teils lässt wieder in lebendiger Weise die wissenschaftliche Originalität Schönbeins hervortreten, daneben freilich auch den Umstand, dass

die Zeit noch nicht gekommen ist, wo alles, was er gesehen und nachgewiesen hat, an seinen Ort im System gestellt werden kann. Hier erhebt sich noch dringender, als das erste Mal der Wunsch nach einer kritisch gesichteten Ausgabe von Schönbeins Arbeiten. Es war in letzter Zeit so oft Gelegenheit, auf die Bedeutung der von ihm so eingehend studierten katalytischen Erscheinungen hinzuweisen, dass eine Wiederholung sich hier erübrigt. Aber darauf kann nicht oft genug hingewiesen werden, mit welcher genialen Sicherheit Schönbein als beinahe der einzige in seiner Zeit dies Gebiet gefunden und bearbeitet hat.

W. O.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von H. W. Bakhuis Roozeboom. Erstes Heft. Die Phasenlehre. Systeme aus einer Komponente. XIII + 221 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis M. 5.50.

Die allgemeine Chemie kann sich wirklich Glück wünschen zu der Fülle ausgezeichneter Werke, durch welche ihr Studium erfolg- und genussreich gemacht wird. Die chemische Dynamik, dargestellt durch van't Hoff, die Elektrochemie durch Arrhenius — man kann sich in der That kein idealeres Verhältnis zwischen Forschung und Lehre denken, als es hierin zu Tage tritt. Nun hat auch der Forscher, dem wir die allgemeine Einführung und die experimentelle Durcharbeitung des von Gibbs aufgestellten Phasengesetzes in erster Linie verdanken, sich der Arbeit unterzogen, die Ergebnisse seiner bald zwei Dezennien umfassenden Forscherthätigkeit zusammen mit den inzwischen von anderer Seite gemachten Fortschritten in einem Lehrbuche darzustellen, dessen erster Teil, die Gleichgewichte erster Ordnung nebst einer allgemeinen Einleitung umfassend, vorliegt.

Mir scheint, dass in diesem Falle der Berichterstatter seine Aufgabe darauf beschränken darf, das Vorhandensein des Werkes anzuzeigen und die Erörterung etwaiger Meinungsverschiedenheiten, die ja im weiten Gebiete der Wissenschaft nirgend ausbleiben, auf eine andere Gelegenheit zu verschieben. Dass das Buch eine sehr erhebliche Bereicherung unserer Fachlitteratur ist, steht ja ausser Zweifel, und dies genügt. *W. O.*

Elemente der Mineralogie, begründet von C. F. Naumann. Vierzehnte, neu bearbeitete und ergänzte Auflage von F. Zirkel. XI + 807 S. Leipzig, W. Engelmann 1901. Preis M. 14.—; in Halbfranz geb. M. 17.—.

Nachdem der unermüdliche Verfasser die dreizehnte Auflage vor wenigen Jahren auf den Stand der heutigen Wissenschaft gebracht hatte, war es bei der vorliegenden vierzehnten des längst klassisch gewordenen Werkes nur noch nötig, die inzwischen eingetretenen Fortschritte zu berücksichtigen. Einer Empfehlung bedarf das Werk nicht; hat doch seiner Zeit so gut wie jeder Chemiker seine mineralogischen Kenntnisse aus dem Naumann-Zirkel geschöpft. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung

zu der Abhandlung: A. Smits, Diese Zeitschr. **39**, 385 (1901).

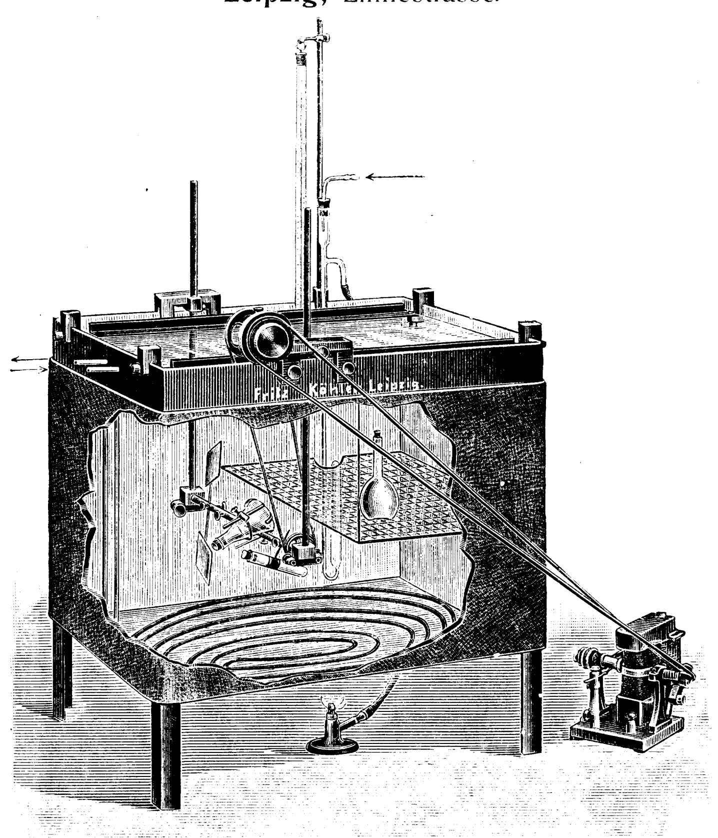
Alle Konzentrationen in den Tabellen 1, 2 und 5 sind auf **1000** g H_2O berechnet und nicht auf 100 g H_2O.

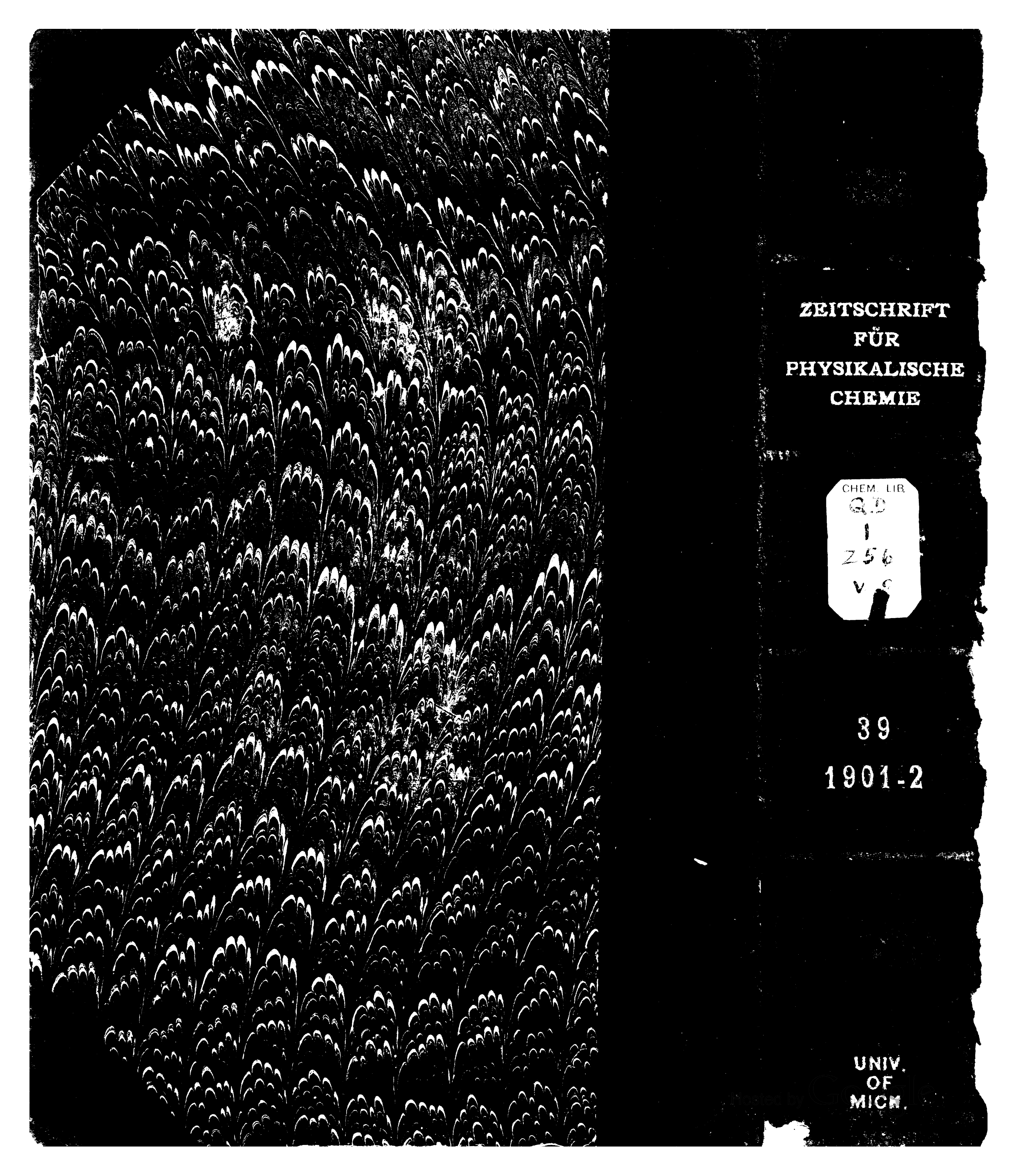
Autoren-Register zu Band XXXVI, XXXVII, XXXVIII und XXXIX.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band XXXVI, XXXVII, XXXVIII, und XXXIX.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.




ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE
CHEMIE
39
1901-2
UNIV.
OF
MICH.